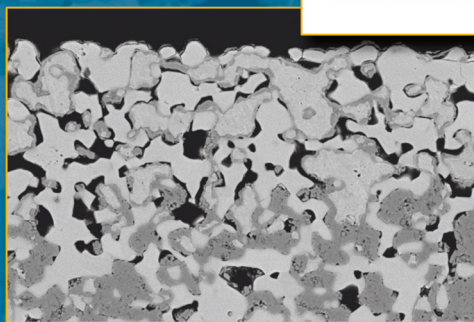
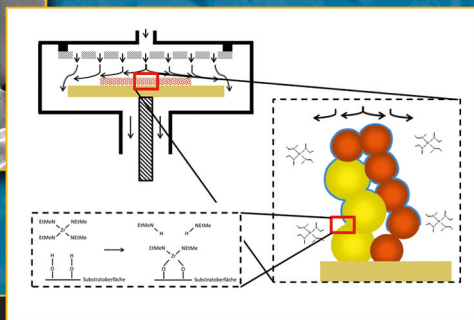
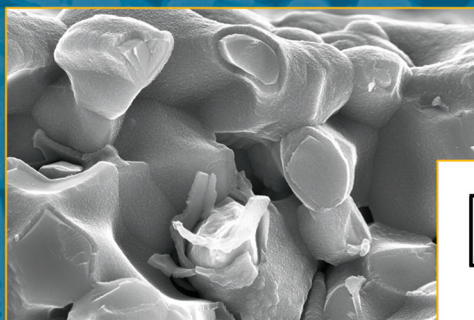


Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen

Thomas Keuter



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 273
ISBN 978-3-95806-069-2

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen

Thomas Keuter

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 273

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-069-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 273

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-069-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Brennstoffzellen wandeln mit einem hohen Wirkungsgrad chemische Energie direkt in elektrische Energie um und können aufgrund eines modularen Aufbaus flexibel eingesetzt werden. Die anodengestützte Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) besteht aus einem Nickel/8YSZ Substrat (8YSZ $\hat{=}$ mit 8 mol-% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2), einer Nickel/8YSZ Anode, einem 8YSZ Elektrolyt und einer Kathode. Bei Reoxidation des Nickels im Substrat dehnt sich das Substrat lateral über den Ursprungszustand hinaus aus und erzeugt Zugspannungen und Risse im Elektrolyt, sodass die Zelleistung sinkt oder die Zelle komplett versagt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Stabilisierung von anodengestützten SOFCs gegenüber Reoxidation, indem die innere Oberfläche des porösen Substrats mit Hilfe des Verfahrens der Atomlagenabscheidung (ALD) beschichtet wird. Diese Schicht soll das Nickel im Substrat vor Oxidation schützen und so eine Rissbildung im Elektrolyt und ein Zellversagen verhindern. In einem größeren Zusammenhang wird allgemein die Innenbeschichtung poröser Körper mittels ALD experimentell untersucht und durch eine Modellierung theoretisch beschrieben.

Die Atomlagenabscheidung von Zirkondioxid mit den Precursoren TEMAZ und O_2 wurde in der Instituts-eigenen ALD Anlage entwickelt, da dieser Prozess bisher in der Literatur nicht beschrieben wurde. Für die Modellierung der Atomlagenabscheidung wurden Knudsen-Diffusion und Oberflächenreaktion zweiter Ordnung der Precursoren kombiniert und die Dicke der abgeschiedenen Schicht im porösen Körper vorhergesagt. Die Innenbeschichtung von Ni/8YSZ Substraten wurde durch eine gleichmäßige Beschichtung der Körner nachgewiesen und das ALD Modell wurde verifiziert. Die ZrO_2 Schicht schützte die beschichteten Teile des Substrats für mindestens 17 Redoxzyklen vor Oxidation. Da das Substrat nicht vollständig beschichtet werden konnte, führte eine Reoxidation zu Rissen im Elektrolyt. Die ZrO_2 Schicht hatte keinen Einfluss auf die elektrochemische Leistung der SOFC, sodass eine vollständige Innenbeschichtung des Substrats die Redoxproblematik potentiell lösen kann. Des Weiteren ist auch die Kombination aus einem dünnen Elektrolyt und einer geringen Betriebstemperatur vielversprechend.

Abstract

Fuel cells convert directly the chemical energy of fuels into electrical energy with a high efficiency and are flexible in use due to their modular design. Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) consist of a nickel/8YSZ substrate (8YSZ $\hat{=}$ with 8 mol-% yttria stabilized zirconia), a nickel/8YSZ anode, an 8YSZ electrolyte, and a cathode. In case of reoxidation of the nickel in the substrate, the substrate expands in lateral direction and creates tensile stresses and cracks in the electrolyte, resulting in a decrease of the cell performance or a complete cell failure.

The aim of this work is the stabilization of anode-supported SOFCs with respect to reoxidation by coating the inner surface of the porous substrate, using the process of atomic layer deposition (ALD). The deposited layer protects the nickel in the substrate against oxidation and prevents in this way a crack formation in the electrolyte and a cell failure. More generally, the inner surface coating of porous media using ALD is investigated experimentally and described theoretically by a model.

Atomic layer deposition of zirconia using the precursors TEMAZ and O_2 was developed in the in-house ALD machine, because this process is not described in literature. In order to model atomic layer deposition, Knudsen diffusion and second-order surface reaction kinetics of the precursors were combined and the thickness of the deposited layer within the porous medium was predicted. The inner surface coating of Ni/8YSZ substrates was proven by a conformal coating of the grains and the ALD model was verified. The zirconia layer protected the coated parts of the substrate for at least 17 redox cycles. It was not possible to coat the entire inner surface of the substrate and consequently, reoxidation of the substrate led to cracks in the electrolyte. The zirconia layer did not influence the electrochemical performance of the SOFC leading to the conclusion that a complete coating of the substrate can solve the problem of reoxidation. Additionally, the combination of a thin electrolyte and a low operating temperature is promising, too.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Problemstellung	5
2.1	Die Festoxidbrennstoffzelle	5
2.2	Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD)	14
2.3	Redoxproblematik anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen	23
3	Ziel der Arbeit: ALD Innenbeschichtung zur Lösung der Redoxproblematik	27
3.1	Randbedingungen für die Schutzschicht	28
3.2	Wahl des Beschichtungsverfahrens	28
3.3	Materialauswahl der Schutzschicht	31
3.4	Definition der einzelnen Ziele der Arbeit	32
4	Experimentelle Methoden	35
4.1	Anlage zur Atomlagenabscheidung und Prozessablauf	35
4.2	Aufbau des Reoxidationsofens und Durchführung der Experimente	38
4.3	Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	41
4.3.1	Laser-Ellipsometrie	41
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	42
4.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	43
4.3.4	Lichtmikroskopie und konfokale Lasermikroskopie	44
4.3.5	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD)	44
4.3.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	45
4.3.7	Quecksilberporosimetrie	45
4.3.8	BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	46
4.3.9	Leckratenmessung	46
4.3.10	Einzelzellmessung	47

5 Modellierung der Atomlagenabscheidung	49
5.1 Mikrostruktur der porösen Substrate	49
5.2 Modellbeschreibung und Annahmen	51
5.3 Herleitung der Differentialgleichungen	53
5.4 Lösung und Normierung der Differentialgleichungen	58
5.5 Berechnung der Schichtdicke aus dem Bedeckungsgrad	60
5.6 Analytische Formel zur Abschätzung der Beschichtungstiefe	61
5.7 Berechnung der Unsicherheiten des Beschichtungsprofils	63
 6 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	 65
6.1 Reoxidation von Halbzellen ohne ALD Schutzschicht	65
6.1.1 Rissbildung in 10 μm dicken Elektrolyten	65
6.1.2 Erhöhte Reoxidationsstabilität 1 μm dicker Elektrolyten	68
6.2 Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mittels TEMAZ und O_2	71
6.2.1 Bestimmung des ALD Fensters	71
6.2.2 Untersuchung der Absättigung der Oberfläche und ZrO_2 Schichtwachstum pro Zyklus	75
6.2.3 Kristallstruktur und Stöchiometrie der ZrO_2 Schicht	80
6.3 ALD Innenbeschichtung poröser Ni/8YSZ Substrate	85
6.3.1 Nachweis der ALD Innenbeschichtung	85
6.3.2 Vergleich zwischen dem gemessenen Beschichtungsprofil und der theoretischen Vorhersage	89
6.3.3 Beispiele für Fehlerquellen: Ungenügende Separation der Precursoren und Suche nach Beschichtung	93
6.4 Reoxidation von Ni/8YSZ Substraten und Halbzellen mit ALD Schutzschicht	97
6.4.1 Stabilität der ZrO_2 Schutzschicht	97
6.4.2 Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht	104
6.4.3 Rissbildung im Elektrolyt	110
6.5 Einzelzellmessung einer ALD beschichteten Vollzelle	111
 7 Zusammenfassung und Ausblick	 113

Abkürzungsverzeichnis

8YSZ	mit 8 mol-% Yttrium(III)-oxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
AAO	engl. Anodic Aluminum Oxide
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition)
APU	Bordstromaggregat (engl. Auxiliary Power Unit)
ASC	anodengestützte Zelle (engl. Anode-supported Cell)
At.-%	Atomprozent
BET	Brunauer, Emmett und Teller
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	engl. charge-coupled device
CGO	Cer-Gadoliniumoxid
CMOS	engl. Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition)
CVI	chemische Gasphaseninfiltration (engl. Chemical Vapor Infiltration)
DRAM	engl. Dynamic Random Access Memory
EDX	charakteristische, energiedispersive Röntgenstrahlung (engl. energy dispersive X-ray)
Et	Ethyl-Gruppe
engl.	englisch
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam)
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Wachstum pro Zyklus (engl. Growth per Cycle)
ICDD	engl. International Centre for Diffraction Data

ICSD	engl. Inorganic Crystal Structure Database
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
IPCC	Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderung (engl. Intergovernmental Panel on Climate Change)
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$)
LSM	Strontium dotiertes Lanthanmanganat ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$)
Me	Methyl-Gruppe
MOCVD	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (engl. metal-organic chemical vapour deposition)
mol-%	Molprozent
OCV	offene Zellspannung (engl. Open Cell Voltage)
PDF	engl. powder diffraction file
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
sccm	Standardkubikzentimeter (1 cm^3 bei 1013,25 hPa und 273,15 K) pro Minute
SE	Sekundärelektronen
SOEC	Festoxidelektrolysezelle (engl. Solid Oxide Electrolyser Cell)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. Solid Oxide Fuel Cell)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. scanning transmission electron microscope)
TDMAT	Tetrakis(dimethylamino)titan ($\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$)
TDMAZ	Tetrakis(dimethylamino)zirconium ($\text{Zr}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMAZ	Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium ($\text{Zr}[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N}]_4$)

TMA	Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)
u. a.	unter anderem
usw.	und so weiter
Vol.-%	Volumenprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)
z. B.	zum Beispiel

Symbolverzeichnis

A	Messfläche, $[A] = \text{m}^2$
A_O	aktive Oberfläche des porösen Mediums, $[A_O] = \text{m}^2$
$c_O(t, x)$	Konzentration (Dichte) der reaktiven Stellen auf der Oberfläche zum Zeitpunkt t am Ort x , $[c_O(t, x)] = 1/\text{m}^2$
$c_O(t = 0, x)$	Konzentration (Dichte) der reaktiven Stellen auf der Oberfläche am Ort x , bevor der ALD Prozess gestartet wird, $[c_O(t = 0, x)] = 1/\text{m}^2$
$c_P(t, x)$	Konzentration der Precursormoleküle zum Zeitpunkt t am Ort x , $[c_P(t, x)] = 1/\text{m}^3$
$c_P(t, x = 0)$	Konzentration der Precursormoleküle zum Zeitpunkt t außerhalb des porösen Substrats, $[c_P(t, x = 0)] = 1/\text{m}^3$
d	Durchmesser der Gasmoleküle, $[d] = \text{m}$
d_{Kristall}	Netzebenenabstand, $[d_{\text{Kristall}}] = \text{m}$
$d_{\text{ML-ZrO}_2}$	Dicke einer Monolage Zirkoniumdioxid, $[d_{\text{ML-ZrO}_2}] = \text{m}$
d_{ZrO_2}	Dicke der im ALD Prozess abgeschiedenen ZrO_2 Schicht, $[d_{\text{ZrO}_2}] = \text{m}$
D	Sauerstoff-Diffusionskoeffizient, $[D] = \text{m}^2/\text{s}$
DaII	Damköhler-Zahl zweiter Ordnung, $[\text{DaII}] = /$
D_{effektiv}	effektiver Diffusionskoeffizient, $[D_{\text{effektiv}}] = \text{m}^2/\text{s}$
D_K	Knudsen-Diffusionskoeffizient, $[D_K] = \text{m}^2/\text{s}$
D_{Ring}	Durchmesser der an ein TEM-Beugungsbild angepassten Ringe, $[D_{\text{Ring}}] = \text{m}$

Δ	ellipsometrischer Winkel, $[\Delta] = /$
ΔH	Enthalpieänderung, $[\Delta H] = \text{J}$
$\Delta p / \Delta t$	Druckanstieg, $[\Delta p / \Delta t] = \text{Pa/s}$
ΔS	Entropieänderung, $[\Delta S] = \text{J/K}$
E	Elastizitätsmodul des Elektrolyten, $[E] = \text{Pa}$
ϵ	Porosität, $[\epsilon] = /$
F	Faraday-Konstante, $[F] = \text{C/mol}$
G_c	zur Erzeugung von Rissen notwendige Arbeit, $[G_c] = \text{J/m}^2$
G_{ch}	Energiefreisetzungsrate, $[G_{ch}] = \text{J/m}^2$
γ	Oberflächenspannung, $[\gamma] = \text{N/m}$ und Verhältnis aus aktiver Oberfläche und Gasvolumen des Mediums, $[\gamma] = 1/\text{m}$
h	Dicke des Elektrolyten, $[h] = \text{m}$
η	Wirkungsgrad, $[\eta] = /$
θ	Beugungswinkel, $[\theta] = /$
Θ	Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper, $[\Theta] = /$
$\Theta(t, x)$	Anteil reaktiver Stellen auf der Oberfläche zum Zeitpunkt t am Ort x , $[\Theta(t, x)] = /$
ι_P	Anzahl Precursormoleküle die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit mit reaktiven Stellen reagieren, $[\iota_P] = 1/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
j_P	Precursorfluss und Flächenstoßrate, $[j_P] = 1/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
k	Absorptionsindex, $[k] = /$ und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $[k] = \text{m}^2/\text{s}$
k_a	Adsorptionskoeffizient, $[k_a] = 1/\text{s}$
k_B	Boltzmann-Konstante, $[k_B] = \text{J/K}$
k_d	Desorptionskoeffizient, $[k_d] = 1/\text{s}$
Kn	Knudsen-Zahl, $[Kn] = /$
Kn_{\max}	maximale Knudsen-Zahl, $[Kn_{\max}] = /$
Kn_{\min}	minimale Knudsen-Zahl, $[Kn_{\min}] = /$
κ	Proportionalitätsfaktor, $[\kappa] = /$
L	charakteristische Länge des porösen Mediums und Dicke des Substrats, $[L] = \text{m}$
L_{Kamera}	kalibrierte Kameralänge des verwendeten Transmissionselektronenmikroskops, $[L_{\text{Kamera}}] = \text{m}$
λ	mittlere freie Weglänge, $[\lambda] = \text{m}$
λ_e	Wellenlänge der Elektronen, $[\lambda_e] = \text{m}$

m	Anzahl reaktiver Stellen mit denen ein Precursormolekül reagiert, [m] = /
m_P	Masse der Precursormoleküle, [m_P] = g
M_{ZrO_2}	molare Masse von ZrO_2 , [M_{ZrO_2}] = g/mol
n	Brechungsindex, [n] = /
ν	Poisson-Zahl des Elektrolyten, [ν] = /
\dot{N}	Helium-Teilchenstrom, [\dot{N}] = 1/s
N_A	Avogadro-Konstante, [N_A] = 1/mol
$N_P(t, x)$	Anzahl der Precursormoleküle zum Zeitpunkt t am Ort x , [$N_P(t, x)$] = /
$N_O(t, x)$	Anzahl der reaktiven Stellen auf der Oberfläche zum Zeitpunkt t am Ort x , [$N_O(t, x)$] = /
p	Druck, [p] = Pa
P_P	Druck des Precursorgases, [P_P] = Pa
P	notwendiger Druck, um eine Flüssigkeit in eine Pore zu pressen, [P] = Pa
$p(\text{O}_2)$	Sauerstoffpartialdruck, [$p(\text{O}_2)$] = Pa
Ψ	ellipsometrischer Winkel und Winkel zwischen der Probennormalen und der Messrichtung, definiert durch den einfallenden und gebeugten Röntgenstrahl bei einer XRD Messung, [Ψ] = /
q	flächenspezifische Leckrate, [q] = $\text{hPa} \cdot \text{dm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$
$Q(t)$	Anteil der bedeckten Oberfläche zum Zeitpunkt t , [$Q(t)$] = /
r	Radius einer Pore und mittlerer Porenradius, [r] = m
R	allgemeine Gaskonstante, [R] = $\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$
ρ	Polarisationskoeffizient und normierte Konzentration der Precursormoleküle, [ρ] = /
ρ_{reaktiv}	Dichte der reaktiven Stellen wenn keine Stellen durch Liganden der Precursormoleküle abgeschirmt sind, [ρ_{reaktiv}] = $1/\text{m}^2$
ρ_{ZrO_2}	volumenbezogene Dichte der abgeschiedenen ZrO_2 Schicht, [ρ_{ZrO_2}] = $1/\text{m}^3$
r_p	Polarisation des reflektierten Lasers, [r_p] = /
r_s	Polarisation des einfallenden Lasers, [r_s] = /
s	Reaktionswahrscheinlichkeit, [s] = /
σ	Standardabweichung der Schichtdickenverteilung, [σ] = m und Zugspannung, [σ] = Pa

σ_P	maximale Dichte der Precursormoleküle, die sich auf der Oberfläche absetzen können, $[\sigma_P] = 1/\text{m}^2$
t	Zeit, $[t] = \text{s}$
t_{Diff}	typische Diffusionszeit, $[t_{\text{Diff}}] = \text{s}$
t_{Reak}	typische Reaktionszeit, $[t_{\text{Reak}}] = \text{s}$
T	Temperatur, $[T] = \text{K}$
T_P	Temperatur des Precursorgases, $[T_P] = \text{K}$
τ	Tortuosität, $[\tau] = /$
τ_t	normierte Zeit, $[\tau_t] = /$
U_0	offene Zellspannung (engl. Open Cell Voltage, OCV), $[U_0] = \text{V}$
V	Messvolumen, $[V] = \text{m}^3$
V_P	Gasvolumen des Mediums, $[V_P] = \text{m}^3$
x	Position (Tiefe) innerhalb des porösen Substrats, $[x] = \text{m}$
\tilde{x}	normierter Ort innerhalb des porösen Substrats, $[\tilde{x}] = /$
$x(t)$	Eindringtiefe von Sauerstoff in ZrO_2 und Beschichtungstiefe zum Zeitpunkt t , $[x(t)] = \text{m}$
$\langle x^2 \rangle^{1/2}$	quadratisch gemittelter Abstand diffundierender Teilchen vom Ausgangsort zum Zeitpunkt t , $[\langle x^2 \rangle^{1/2}] = \text{m}$
z	Anzahl der pro O_2 Molekül übertragenen Elektronen, $[z] = /$

1 Einleitung

Gemäß dem fünften Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderung (engl. Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) aus dem Jahr 2013 [IPC13], trägt eine erhöhte CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre zum großen Teil zu der durch Menschen verursachten Klimaänderung bei. Des Weiteren steigen insbesondere in den Schwellenländern der Energiebedarf und damit die CO_2 -Emissionen aufgrund der Nutzung fossiler Brennstoffe wie Kohle und Erdöl [Int14]. Eine Minimierung der Klimaänderung durch geringere CO_2 -Emissionen und eine sichere und nachhaltige Energieversorgung erfordern eine Erzeugung nutzbarer Energie aus erneuerbaren Quellen sowie effiziente und flexible Energiewandler [Bun11]. Da die Menge nutzbarer Energie bei der Verwendung erneuerbarer Energiequellen wie Sonne und Wind zeitlich und räumlich starken Schwankungen unterliegt, ist zusätzlich eine effiziente Speicherung und Verteilung der Energie notwendig. Dies kann z. B. durch die Erzeugung der Brennstoffe H_2 und CH_4 mittels Elektrolyse und Methanisierung oder durch Batterien und ein dichtes Stromnetz realisiert werden.

Geringere CO_2 -Emissionen können durch die Verwendung von Brennstoffzellen erreicht werden, da diese mit einem hohen Wirkungsgrad und geringen Schadstoff-Emissionen die chemische Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie umwandeln. Des Weiteren können Brennstoffzellen aufgrund eines modularen Aufbaus des Brennstoffzellensystems flexibel eingesetzt werden [EG 04]. Die Festoxidbrennstoffzelle (engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) zeichnet sich unter der Vielzahl unterschiedlicher Brennstoffzellentypen durch einen Festkörper als Elektrolyt, eine hohe Betriebstemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und in der Regel durch Nickel als Katalysator in der Anode aus. Dadurch sind bei einer SOFC neben H_2 auch die Brenngase CH_4 , Erdgas und Biogas ohne Vorreformer verwendbar, da die SOFC diese intern reformieren kann. Der Einsatzbereich von SOFCs reicht von stationären Energieversorgungen, z. B. als dezentrales Blockheizkraftwerk mit einer Leistung von einigen 100 kW und Einzelhausversorgungen, bis zu mobilen Anwendungen als Bordstromaggregat (engl. Auxiliary Power Unit, APU) zur elektrischen Bordstromversorgung von Lastkraftwagen und Schiffen mit ei-

ner Leistung von einigen 10 kW. Des Weiteren kann mit Hilfe einer SOEC (engl. Solid Oxide Electrolyser Cell) überschüssige elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen zu chemischer Energie in Form von H_2 und mittels Methanisierung weiter zu CH_4 umgewandelt werden. Dieser Brennstoff kann im bestehenden Erdgassystem gespeichert und verteilt werden und mittels einer SOFC wieder in elektrische Energie umgewandelt werden. Durch die Kombination von SOFC und SOEC als identische Zelle kann eine effiziente und flexible Speicherung und Verteilung nutzbarer Energie erreicht werden.

Für eine Einführung der SOFC in den Energiemarkt sind noch einige Herausforderungen bei der Entwicklung zu bewältigen: Neben einer hohen Leistungsdichte ist die Langzeitstabilität der Leistung mit unterschiedlichen Brennstoffen wie CH_4 und Erdgas notwendig. Eine Massenfertigung der Zellen im industriellen Maßstab erfordert schnelle, kostengünstige und automatisierbare Herstellungsmethoden, um geringe Kosten des Brennstoffzellensystems zu ermöglichen. Des Weiteren muss die SOFC eine ausreichende Betriebsstabilität gegenüber mechanischen Erschütterungen, Thermozyklen, Reoxidation und Schwefel-Vergiftungen aufweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Stabilisierung von anodengestützten SOFCs gegenüber Reoxidation. Eine anodengestützte SOFC besteht meist aus einem Nickel/8YSZ Substrat (8YSZ $\hat{=}$ mit 8 mol-% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2), einer Nickel/8YSZ Anode, einem 8YSZ Elektrolyt und einer Kathode. Bei der Redoxproblematik oder Reoxidationsinstabilität handelt es sich um die Verschlechterung der elektrochemischen Leistung einer SOFC bei Oxidation und Reduktion (redoxzyklisieren) des Nickel/8YSZ Substrats. Für die Herstellung des Substrats wird als Ausgangsstoff ein keramisches Pulver aus Nickeloxid und 8YSZ verwendet. Durch die Verwendung von Nickeloxid anstelle von Nickel können die Sinterprozesse für die Herstellung des Substrats an Luft durchgeführt werden, ohne eine zu starke Vergröberung der Pulverkörner. Bei Inbetriebnahme der SOFC wird bei hoher Temperatur H_2 in das Substrat und die Anode geleitet und NiO wird zu Ni reduziert. Aus verschiedenen Gründen (Leckagen in den Dichtungen, Hoch- und Herunterfahren des SOFC Systems ohne Schutzgas, unbeabsichtigte Unterbrechung der Brenngasversorgung) kann es vorkommen, dass Sauerstoff in den Gasraum der Anode und des Substrats strömt und das metallische Nickel reoxidiert zu NiO. Aufgrund der Reoxidation des Nickels ändert sich die Mikrostruktur des Substrats, dieses dehnt sich lateral über den Ursprungszustand hinaus aus und erzeugt so Zugspannungen und Risse im Elektrolyt. Durch die Rissbildung können die Reaktionen an Kathode und Anode räumlich nicht länger voneinander getrennt werden und die Zelleistung sinkt oder die Zelle versagt komplett. Eine ausführliche Zusammenfassung

zur Redoxproblematik und Lösungsansätze können in [FHZ 12] gefunden werden. Das Ziel der Arbeit ist die Stabilisierung von anodengestützten SOFCs gegenüber Reoxidation, indem die innere Oberfläche des porösen Substrats mit Hilfe des Verfahrens der Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition, ALD) beschichtet wird. Die Beschichtung soll das Nickel im Substrat vor Oxidation schützen und so eine Rissbildung im Elektrolyt und ein Zellversagen verhindern oder verzögern. Die Atomlagenabscheidung wird als Beschichtungsverfahren gewählt, um die prinzipielle Realisierung einer Innenbeschichtung als Oxidationsschutz zu überprüfen, da bei dem ALD Verfahren in jedem Zyklus nur maximal eine Atomlage abgeschieden wird und somit das Risiko, Poren zu verschließen, sehr gering ist. Im weiteren Sinne soll allgemein die Innenbeschichtung poröser Körper mittels ALD untersucht werden und durch eine Modellierung das Verständnis und die Kontrolle des ALD Prozesses verbessert werden, um eine Vorhersage des Beschichtungsprofils innerhalb des porösen Substrats zu ermöglichen. Neben der Schutzbeschichtung von SOFCs oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen [MS12] können mittels ALD u. a. auch funktionelle Gruppen (z. B. für Gastrennmembranen) und katalytisch aktives Material auf der inneren Oberfläche eines porösen Körpers abgeschieden [Sta12] und die Porengröße verändert werden [CGS00].

Im folgenden Kapitel werden die für das Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen der Festoxidbrennstoffzelle und der Atomlagenabscheidung sowie die Redoxproblematik erklärt. Anschließend werden in Kapitel 3 die einzelnen Ziele der Arbeit definiert und in Kapitel 4 die Durchführung der Experimente und die Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt. In Kapitel 5 wird eine Modellierung der Atomlagenabscheidung durchgeführt und in Abschnitt 6.3.2 mit experimentellen Werten verglichen. Die experimentellen Ergebnisse und Diskussion in Kapitel 6 werden unterteilt in die Reoxidation von Halbzellen ohne ALD Schutzschicht (Abschnitt 6.1), die Atomlagenabscheidung von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) mit den Precursoren TEMAZ (Tetrakis(ethylmethylamino)zirkonium) und O_2 (Abschnitt 6.2), die ALD Innenbeschichtung poröser Ni/8YSZ Substrate (Abschnitt 6.3) und die Reoxidation von Ni/8YSZ Substraten und Halbzellen mit ALD Schutzschicht (Abschnitt 6.4).

2 Grundlagen und Problemstellung

2.1 Die Festoxidbrennstoffzelle

Die 1839 von Sir William Grove erfundene Brennstoffzelle [Gro39, Gro43] ist ein Energiewandler der chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt [EG 04]. Als Abgrenzung zu einer Batterie wird bei einer Brennstoffzelle der Träger der chemischen Energie (Brennstoff) extern zugeführt, während bei einer Batterie die chemische Energie in den Elektroden der Batterie gespeichert ist. Bei Wärmekraftmaschinen (wie Verbrennungsmotoren und Turbinen) wird die chemische Energie durch Verbrennung in thermische Energie (Wärme), dann in mechanische Energie (z. B. Bewegung) und mittels eines Generators in elektrische Energie umgewandelt. Da Brennstoffzellen die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln, sind Brennstoffzellen im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert. Der Wirkungsgrad η einer Brennstoffzelle ist gegeben durch

$$\eta = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H}, \quad (2.1)$$

mit T als absoluter Temperatur, ΔS als Entropieänderung und ΔH als Enthalpieänderung. Neben dem potentiell hohen Wirkungsgrad zeichnen sich Brennstoffzellen zusätzlich durch geringe Schadstoff-Emissionen (z. B. NO_x und CO) und einen modularen Aufbau aus. Der modulare Aufbau ermöglicht eine variable Gestaltung der Baugröße des Brennstoffzellensystems bei einem nahezu konstanten, hohen Wirkungsgrad und damit einen sehr weiten Einsatzbereich von Brennstoffzellen.

Eine Brennstoffzelle besteht aus einem Elektrolyt und aus den zwei Elektroden Anode und Kathode (vergleiche Abbildung 2.1). Der elektronisch leitenden Anode wird das Brenngas (z. B. H_2), der ebenfalls elektronisch leitenden Kathode wird Luft und damit Sauerstoff (O_2) zugeführt. Die elektronische Leitfähigkeit bezeichnet dabei die Fähigkeit Elektronen zu leiten. Die elektrische Leitfähigkeit setzt sich aus der elektronischen Leitfähigkeit (Leitung von Elektronen) und der ionischen Leitfähigkeit (Leitung von Ionen) zusammen.

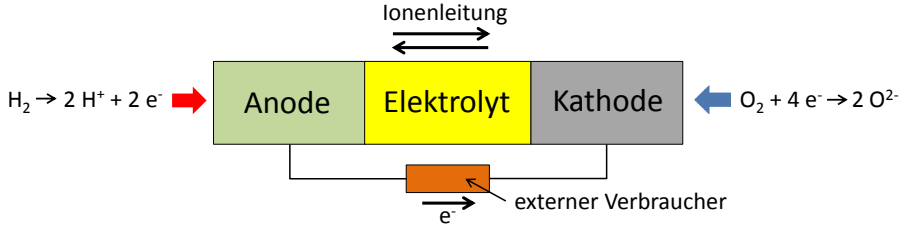


Abbildung 2.1: Prinzip einer Brennstoffzelle (nach [Ett08]).

Aufgrund der Zuführung von Brenngas zur Anode und Luft zur Kathode ist die Sauerstoffaktivität und damit der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt deutlich größer als an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt und die Sauerstoffmoleküle haben das Bestreben zur Anode zu diffundieren. Der Elektrolyt ist nur für einen der beiden Reaktionspartner (H_2 und O_2) in ionischer Form durchlässig, hier O^{2-} . Daher nehmen die Sauerstoffmoleküle Elektronen (e^-) auf (Reduktion),



und die Sauerstoffionen wandern durch den gasdichten, elektronisch isolierenden Elektrolyt zur Anode. Durch den entstandenen Transport von elektrischer Ladung baut sich ein entgegengesetztes elektrisches Feld und damit eine Spannung U_0 auf. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist diese sogenannte offene Zellspannung (engl. Open Cell Voltage, OCV) gegeben durch die Nernst-Gleichung

$$U_0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{p(\text{O}_2)_{\text{Kathode}}}{p(\text{O}_2)_{\text{Anode}}} \right]. \quad (2.3)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Faraday-Konstante und z die Anzahl der pro O_2 Molekül übertragenen Elektronen. Da der Elektrolyt für Elektronen undurchlässig ist, bleibt die entstandene Spannung bestehen, bis über einen externen Verbraucher ein Stromkreis hergestellt wird. An der Anode reagieren die Wasserstoffmoleküle mit den Sauerstoffionen zu Wasser und geben Elektronen ab (Oxidation),



Die Elektronen wandern über den extern hergestellten Stromkreis zur Kathode und können dabei als elektrischer Strom genutzt werden. Insgesamt entsprechen die einzelnen Reaktionen also der Knallgasreaktion,



wobei der Elektrolyt die zwei Teilreaktionen (Reduktion und Oxidation) räumlich voneinander trennt. Die Anode und die Kathode dienen als Katalysatoren für die Teilreaktionen.

Bei einer Festoxidbrennstoffzelle (engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) sind sowohl die Elektroden als auch der Elektrolyt ein Festkörper. Die Elektroden sind porös, um einen Durchfluss von Gas (Brenngas, Luft) zu ermöglichen, der Elektrolyt ist gasdicht. An der Kathodenoberfläche adsorbieren die Sauerstoffmoleküle aus der Luft, dissoziieren, nehmen Elektronen auf und wandern durch den Elektrolyt zur Anode. An der Anodenoberfläche reagieren die Sauerstoffionen mit den Wasserstoffmolekülen zu Wasser, wobei die Wasserstoffmoleküle Elektronen abgeben. Diese chemischen Reaktionen laufen nur an Grenzflächen ab, an denen Elektrolyt, Elektrode und Gas zusammentreffen, da für die Reaktionen sowohl Elektronen als auch Ionen von den Grenzflächen weg und zu den Grenzflächen hin geleitet werden müssen (siehe Abbildung 2.2). Diese Grenzflächen werden Drei-Phasen-Grenzen genannt. Durch eine Erhöhung der Anzahl Drei-Phasen-Grenzen kann die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle verbessert werden. Dies wird erreicht, indem die Anode und die Kathode fein strukturiert werden und ihnen eine gewisse Menge Elektrolytmaterial beigemischt wird.

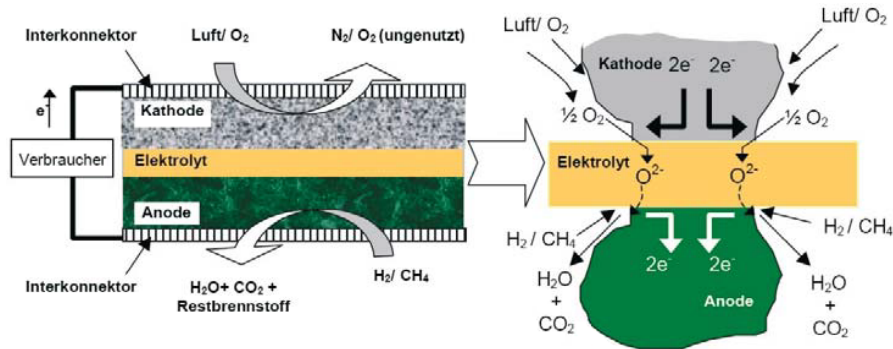


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer SOFC (links) und der Drei-Phasen-Grenzen (rechts) [AK00].

Bei typischen Betriebsbedingungen einer SOFC ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2)_{\text{Kathode}} = 0,21 \text{ bar}$, $p(\text{O}_2)_{\text{Anode}} = 10^{-20} \text{ bar}$) ergibt sich eine theoretische offene Zellspannung von ca. 1 V (vergleiche Gleichung 2.3). Wenn über einen externen Verbraucher ein Stromkreis hergestellt wird, ist das thermodynamische Gleichgewicht gestört und die Zellspannung sinkt mit steigendem Strom aufgrund innerer Verluste. In Abbildung 2.3 ist der Verlauf

der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte schematisch dargestellt. Bei geringen Stromdichten sind die Verluste in der SOFC durch die Aktivierungspolarisation dominiert. Diese wird durch die Aktivierungsenergien für die chemischen Reaktionen an Anode und Kathode, wie Adsorption, Oxidation/Reduktion und Desorption, bestimmt und ist vernachlässigbar für hohe Stromdichten. Im mittleren Bereich ist der Spannungsabfall durch die ohmschen Verluste ($\hat{=}$ Verluste proportional zur Stromdichte) dominiert. Neben dem ohmschen Widerstand des Elektrolyten und der Elektroden, tragen auch die Kontaktwiderstände der Zellkomponenten zu den ohmschen Verlusten bei. Bei sehr hohen Stromdichten treten Diffusionspolarisationen auf. Diese entsprechen einer Unterversorgung der Elektroden mit Brenngas/Luft aufgrund einer begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit der Gase zur Elektrode.

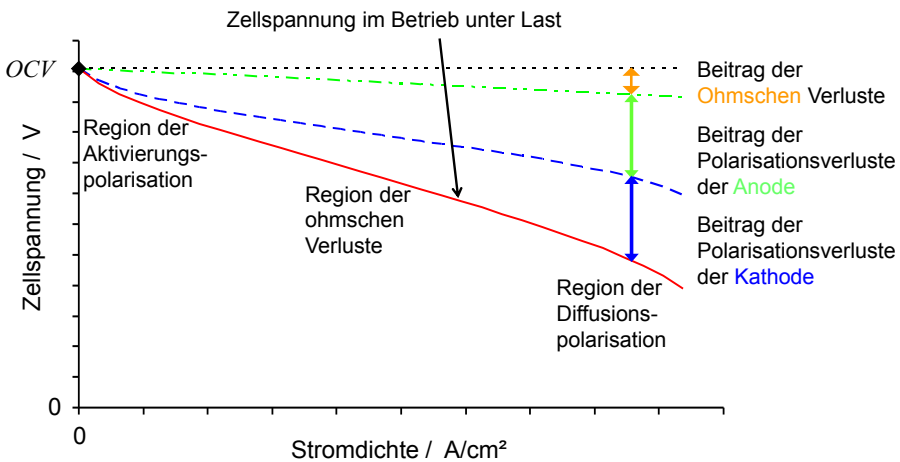


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer SOFC. Aufgrund innere Verluste nimmt die Zellspannung mit steigender Stromdichte ab [EG 04].

Einzelne SOFCs werden zu Brennstoffzellenstapeln (engl. Stacks) in Reihe zusammen geschaltet, um eine höhere nutzbare Spannung zu erhalten. Die einzelnen Stacks werden über Interkonnektoren miteinander verbunden. In Abbildung 2.4 ist links der prinzipielle Aufbau eines solchen (planaren) Stacks gezeigt. Zwei Brennstoffzellen (Kathode, Elektrolyt, Anode) werden übereinander gelegt und zwischen der Anode der ersten Zelle und der Kathode der zweiten Zelle wird ein Interkonnektor eingebracht, um den Gasfluss von H₂ und Luft und den elektrischen Strom zu leiten. In Abbildung 2.4 ist rechts ein Stack schematisch etwas detaillierter dargestellt. Neben den Interkonnektoren, der Kathode, dem Elektrolyt und der Anode sind noch ein Nickel-Netz (Ni-Netz) und ein

Substrat gezeigt. Das Nickel-Netz zwischen Substrat und Interkonnektor führt zu einer besseren elektronischen Kontaktierung und damit zu einer verbesserten elektronischen Leitfähigkeit und einer gleichmäßigeren Verteilung des Brenngases. Das Substrat besteht aus demselben Material wie die Anode und dient in diesem Aufbau als mechanisch tragende Schicht. Der hier dargestellte Aufbau einer SOFC wird als anodengestützte Zelle (engl. Anode-supported Cell, ASC) bezeichnet. Auf das Substrat werden bei der Herstellung einer SOFC die Anode, der Elektrolyt und die Kathode als dünne Schicht aufgebracht.

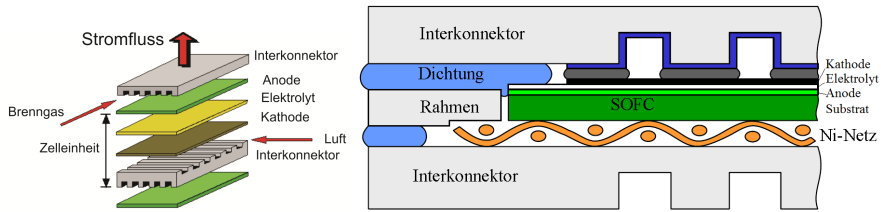


Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau (links nach [Möb97]) und schematischer Aufbau (rechts [Wie06]) eines Stacks.

Neben der anodengestützten Zelle werden auch kathodengestützte, elektrolytgestützte und metallgestützte Brennstoffzellen entwickelt. Ein Vorteil von anodengestützten Brennstoffzellen ist ein dünner Elektrolyt und damit eine höhere ionische Leitfähigkeit. In der Literatur wird teilweise das Substrat als Anodensubstrat und die Anode als Anodenfunktionsschicht bezeichnet. Mit dem Begriff Anode ist dann die Kombination aus Anodensubstrat und Anodenfunktionsschicht gemeint. Im Folgenden wird kurz auf die Anforderungen an die einzelnen Schichten und auf das verwendete Material eingegangen:

Anode und Substrat: Das Substrat dient als mechanisch tragende Schicht und muss dementsprechend stabil sein. Gleichzeitig muss es möglichst porös sein, da das Brenngas durch das Substrat geleitet wird. Das Substrat wird bei einer hohen Porosität entsprechend dick hergestellt ($\approx 500 \mu\text{m}$), um diese gegensätzlichen Anforderungen zu erfüllen. Die Anode hingegen ist dünn ($\approx 7 \mu\text{m}$) und fein strukturiert, um möglichst viele Drei-Phasen-Grenzen zu ermöglichen. Da im Gegensatz zum Substrat die Anode die elektrochemisch aktive Schicht ist, muss die Anode die Reaktion des Brenngases katalysieren. Sowohl das Substrat als auch die Anode müssen bei hohen Temperaturen ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) und reduzierender Atmosphäre ($p(\text{O}_2)_{\text{Anode}} = 10^{-20} \text{ bar}$) chemisch stabil sein. Ebenso dürfen Substrat und Anode nicht mit dem Elektrolyt reagieren und müssen

einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben wie der Elektrolyt. Die elektronische Leitfähigkeit von Substrat und Anode sollte möglichst groß sein, damit die Elektronen zum Interkonnektor geleitet werden.

Ein Cermet (Verbundwerkstoff aus *Keramik* und *Metall*) aus Nickel und 8YSZ (mit 8 mol-% Yttrium(III)-oxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid) erfüllt die erwähnten Anforderungen. Nickel ist ein guter Katalysator für die Reaktionen und hat eine hohe elektronische Leitfähigkeit. Durch Zugabe von 8YSZ wird der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats und der Anode an den des Elektrolyten angepasst, da der Elektrolyt selber aus 8YSZ besteht, eine Agglomeration von Nickel gemindert und die Anzahl der Drei-Phasen-Grenzen erhöht. Die Menge 8YSZ, die der Anode und dem Substrat beigemischt wird, kann nicht beliebig gewählt werden. Für die chemischen Reaktionen müssen die Sauerstoffionen vom Elektrolyt durch 8YSZ zum Brenngas und die Elektronen vom Brenngas durch Nickel zum Interkonnektor geleitet werden. Das bedeutet, dass sich Pfade aus 8YSZ vom Elektrolyt in die Anode und Pfade aus Nickel vom Interkonnektor in die Anode erstrecken müssen. In Abbildung 2.5 sind diese Leitpfade schematisch dargestellt. Bei einem gewissen Mischungsverhältnis von Nickel und 8YSZ existieren sowohl Leitpfade für die Leitung von Elektronen als auch für die Leitung von Sauerstoffionen [IWS 90].

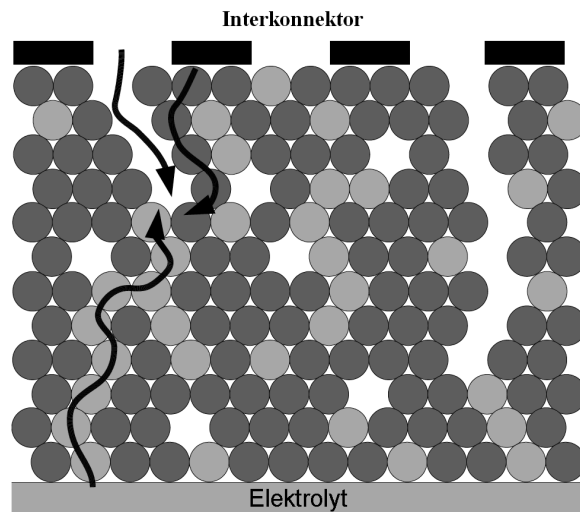


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Leitpfaden und Drei-Phasen-Grenzen [Mül04].
Dunkelgrau: Nickel. Hellgrau: 8YSZ. Weiß: Gasraum.

Treffen diese Leitpfade auf einen Gasraum, hat sich eine Drei-Phasen-Grenze gebildet, Wasserstoffmoleküle können mit den Sauerstoffionen zu Wasser reagieren und Elektronen abgeben, die zum Interkonnektor wandern. Wird anstelle von H_2 ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff verwendet (z. B. CH_4 oder ein Gemisch aus H_2 , CH_4 , CO und H_2O), dient die Anode aufgrund ihres Nickel-Anteils zusätzlich als Reformier [WSM 02].

Elektrolyt: Der Elektrolyt muss bei Betriebstemperatur der SOFC eine hohe ionische Leitfähigkeit und eine niedrige elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Außerdem muss der Elektrolyt sowohl unter reduzierender als auch unter oxidierender Atmosphäre chemisch stabil und gasdicht sein und über eine gewisse Festigkeit verfügen, damit sich keine Risse bilden. Zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur darf sich die Kristallstruktur des Elektrolytmaterials nicht ändern, da dies meist mit einer starken Volumenänderung verbunden ist und somit zu Spannungen und Rissen im Elektrolyt und zu einem Abplatzen des Elektrolyten führen kann. Wie bereits erwähnt, wird als Material für den Elektrolyt mit 8 mol-% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid (8YSZ) verwendet. Abhängig von der Schichtdicke ($\approx 10 \mu\text{m}$) hat der Elektrolyt bei Temperaturen von 600°C - 1000°C eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit.

Kathode: Die Kathode muss einen hohen Oberflächenaustauschkoeffizienten haben, da an der Kathodenoberfläche die Sauerstoffmoleküle dissoziieren und reduziert werden müssen. Zusätzlich muss die Kathode zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur an Luft chemisch stabil und ein guter Katalysator für die Reaktionen sein. Die elektronische Leitfähigkeit der Kathode muss möglichst hoch sein und ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient muss an den des Elektrolyten angepasst sein. Als Material für die ungefähr $50 \mu\text{m}$ dicke Kathode wird teilweise mit Strontium dotiertes Lanthanmanganat ($(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, LSM) verwendet. Analog zur Anode wird dem Material etwas 8YSZ beigemischt, um die Anzahl an Drei-Phasen-Grenzen zu erhöhen und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den des Elektrolyten anzupassen. Teilweise wird auch Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$, LSCF) als Kathodenmaterial verwendet. Ein Vorteil von LSCF ist zusätzlich zu der elektronischen Leitfähigkeit auch eine ionische Leitfähigkeit, wodurch eine Beimischung von 8YSZ unnötig ist und eine höhere Zelleistung erzielt wird. Ein Nachteil von LSCF ist ein höherer thermischer Ausdehnungskoeffizient als bei LSM, sodass es zu einem Abplatzen der Kathode vom Elektrolyt kommen kann. Des Weiteren findet im Betrieb der SOFC eine Reaktion der LSCF Kathode mit dem 8YSZ Elektrolyt zum isolierenden Strontiumzirconat statt, sodass zusätzlich eine Diffusionsbarriere aus Cer-Gadoliniumoxid (CGO) zwischen Elektrolyt und Kathode verwendet werden muss.

Interkonnektor: Die Aufgaben des Interkonnektor sind die elektronische Verbindung der Zellen untereinander, die Trennung der Gasräume und die Führung der Gasströme. Die Interkonnektoren müssen somit gasdicht sein und eine hohe elektronische und eine niedrige ionische Leitfähigkeit haben. Sie müssen chemisch und mechanisch stabil sein, sowohl unter Anoden- als auch unter Kathodenbedingungen und der thermische Ausdehnungskoeffizient muss an den des Elektrolyten angepasst sein. Bei Betriebstemperaturen unter 800 °C werden als Interkonnektormaterial Cr_2O_3 -bildende Stähle eingesetzt, da die Cr_2O_3 Schicht gegen Oxidation schützt und eine ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit aufweist.

Die einzelnen Schichten einer SOFC (Substrat, Anode, Elektrolyt, Kathode) können über verschiedene Verfahren hergestellt werden. Bei den angewandten Verfahren ist neben einer kontrollierten Herstellung und Reproduzierbarkeit der gewünschten Eigenschaften/Mikrostruktur der Schichten eine schnelle, kostengünstige und automatisierbare Fertigung wichtig, um eine industrielle Produktion zu ermöglichen. Im Folgenden werden einige gebräuchliche Herstellungsmethoden kurz vorgestellt:

Beim **Siebdruckverfahren** [Bie78] wird das Schichtmaterial (keramisches Pulver) mit einem Transportmittel (z. B. Terpeneol) vermischt und kann mit weiteren Additiven wie Binder und Dispergierhilfsmittel versehen werden. Die dadurch erhaltene viskose Flüssigkeit wird als Siebdruckpaste bezeichnet. Für die Beschichtung wird die Probe in einem Halter fixiert und mit einem Sieb als Schablone abgedeckt, sodass die offenen Stellen des Siebs über den zu beschichtenden Teilen der Probe liegen. Die Siebdruckpaste wird mit Hilfe eines Gummirakels über das Sieb gestrichen und so durch das Siebgewebe auf die Probe gedrückt. Nach dem Entfernen des Siebs bleibt eine Schicht aus Siebdruckpaste auf den zu beschichtenden Teilen der Probe zurück. Die Schichtdicke hängt bei geeigneter Viskosität der Paste von der Maschenweite und der Dicke der Fäden ab. Nach dem Siebdrucken muss die Schicht trocknen und kann gesintert werden. Das Siebdruckverfahren ist leicht automatisierbar und wird bereits in der Industrie u. a. im Bereich des Textildrucks verwendet. Bei der SOFC wird zum Teil die Anode und der Elektrolyt sowie die Kathode und eine eventuell benötigte Diffusionsbarriere über Siebdruck hergestellt.

Beim **Foliengießen** [HBB47, MT00] wird eine Suspension (Schlicker) auf einer Trägerfolie abgegossen und so eine dünne Schicht hergestellt. Die Dicke der Schicht lässt sich dabei von einigen Mikrometern bis zu Millimetern variieren mit einer großen lateralen Ausdehnung von einigen Metern. Der Schlicker besteht meist aus dem keramischen

Pulver, einem oder mehreren Lösemitteln (Ethanol, Methylethylketon), Dispergierhilfsmittel, Binder und Plastifizierungsmittel. Im Doctor-Blade-Verfahren wird der Schlicker in einem Gießkasten über der Trägerfolie aufgenommen. Durch eine untere Öffnung im Gießkasten tritt der Schlicker auf die Trägerfolie aus und wird durch ein oder zwei Schneiden (Doctor-Blades) auf eine gewisse Höhe begrenzt. Die Höhe des Schlickers und damit die Höhe (Dicke) der abgeschiedenen Schicht wird durch die Höhe der Doctor-Blades, die Ziehgeschwindigkeit des Gießkastens über die Trägerfolie und die Viskosität des Schlickers bestimmt. Die Breite der Schicht hängt von der Breite des Gießkastens und seiner unteren Öffnung ab. Nach dem Abguss muss die Schicht trocknen und kann im Anschluss gesintert werden. Das Verfahren des Foliengießens ist gut für die Industrie geeignet, da es ein kontinuierliches Herstellen der gewünschten Schicht ermöglicht. Im Bereich der SOFC wird das Substrat häufig mittels Foliengießen hergestellt [SMB14]. In [Sch10, MMS 14] wurde zusätzlich ein sequentielles Foliengießen des Elektrolyten, der Anode und des Substrats entwickelt. Dieser Zelltyp wird in dieser Arbeit aber nicht untersucht.

Beim **Warmpressen** [DK97] wird zunächst im Coat-Mix[®]-Verfahren [LDN97] ein Binder (Phenolformaldehydharz) bei 60 °C in Ethanol gelöst und mit dem keramischen Pulver vermischt. Diese Suspension wird abgekühlt und mit angesäuertem Wasser vermengt. Das Harz ist in Wasser nicht löslich, fällt aus und umhüllt die Pulverkörner. Mittels Dekantieren werden flüssige Phase und Pulver getrennt und das Pulver wird in einem Vakuumtrockenprozess getrocknet. Anschließend wird das Pulver bei 120 °C und 1 MPa uniaxial in eine Form gepresst. Dabei erweicht der Binder, verbindet die Pulverkörner und härtet unter Abgabe von Wasser aus. Beim darauffolgenden Sintern wird der Binder ausgebrannt und hinterlässt eine durchgehende Porosität. Da jedes Bauteil einzeln gepresst werden muss, ist das Warmpressen nicht gut für die industrielle Massenfertigung geeignet und wird am Forschungszentrum Jülich nicht mehr zur Fertigung der SOFC Substrate verwendet. In dieser Arbeit wird die im Vergleich zu foliengegossenen Substraten unterschiedliche Mikrostruktur der warmgepressten Substrate genutzt, um die Modellierung der Atomlagenabscheidung zu verifizieren (siehe Kapitel 5 und Abschnitt 6.3.2).

Neben Siebdrucken wurde eine Herstellung des Elektrolyten über eine **Sol-Gel-Beschichtung** [Sch01] entwickelt [Han11, HMG 12], um die Dicke des Elektrolyten und damit den ohmschen Widerstand einer SOFC zu verringern. Bei einem Sol (als Untergruppe der kolloidalen Suspensionen) sind die Partikel/Makromoleküle in einer Flüssigkeit dispergiert, sodass ihre Wechselwirkung untereinander sehr klein ist und keine

Aggregation stattfindet. Ein Gel ist ein zwei-phasiges Gemisch aus einer festen Phase mit einem weitmaschigen Netzwerk und einer flüssigen oder gasförmigen Phase, welche die Zwischenräume der festen Phase füllt. Bei der Sol-Gel-Beschichtung wird u. a. durch eine Destabilisierung des Sols (Neutralisierung der Oberflächenladungen aufgrund einer pH-Wert Änderung) oder durch ein Verdampfen des Lösungsmittels eine Gelbildung des Sols erreicht. Mit einer anschließenden Temperaturbehandlung können die Teilchen zu einer kompakten Schicht verdichtet werden. In dieser Arbeit werden SOFCs mit einem $\approx 1 \mu\text{m}$ dicken Sol-Gel-Elektrolyt mit SOFCs mit einem gebräuchlichen, $\approx 10 \mu\text{m}$ dicken Siebdruck-Elektrolyt verglichen, um Unterschiede in der Reoxidationsstabilität festzustellen (siehe Abschnitt 6.1.2).

2.2 Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD)

Das Verfahren der Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition, ALD) ist eine Variante der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD). Mittels ALD ist es möglich im Vakuum dünne Schichten (Größenordnung von Nanometern) eines Materials auf der Oberfläche eines Substrats abzuscheiden [SA77, SH85, GOK96, HS97, LR02, RL02, Puu05, Geo10]. Aufgrund selbstlimitierender Reaktionen während des ALD Prozesses haben die Schichten meist eine hohe Homogenität und eine definierte Dicke. Das ALD Verfahren wurde in den 1960ern und 1970ern in Russland bzw. Finnland erfunden und wird seit Anfang der 1990er und 2000er verstärkt wissenschaftlich untersucht [SA77, Puu05]. ALD wird u. a. zur Herstellung von High- κ -Dielektrika für CMOS (engl. Complementary Metal Oxide Semiconductor) und DRAM (engl. Dynamic Random Access Memory) Technologien [JAC 06, NKH 09, Zil09], Solarzellen [DGK12] und Katalysatoren [DDS 11] verwendet.

Ausgangspunkt des ALD Verfahrens sind zwei (oder mehr) chemische Stoffe, sogenannte Precursoren. Diese Precursoren sollten sehr reaktiv sein, dürfen aber nicht mit sich selbst reagieren. Sie werden nacheinander als Gas auf das zu beschichtende Substrat geleitet und reagieren dort mit der Oberfläche des Substrats. Ein Zyklus eines ALD Prozesses scheidet im Idealfall eine Atomlage eines Stoffes ab und verläuft prinzipiell wie folgt (vergleiche auch Abbildung 2.6): Der erste Precursor wird in die Prozesskammer geleitet und reagiert mit funktionellen Gruppen (z. B. Hydroxygruppen) auf der Oberfläche des Substrats (Chemisorption). Als Reaktionsprodukte entstehen meist ein Gas und funktionelle Gruppen auf der Oberfläche, die sich von den ursprünglichen Gruppen unterscheiden (z. B. Ethyl(methyl)amino-Gruppen anstatt Hydroxygruppen). Die

restlichen Precursormoleküle reagieren weder untereinander, noch mit den gasförmigen Reaktionsprodukten, noch mit den neuen funktionellen Gruppen, sondern ausschließlich mit den ursprünglichen funktionellen Gruppen (hier Hydroxygruppen). Auf diese Weise ist die Oberfläche abgesättigt, wenn keine ursprünglichen funktionellen Gruppen mehr vorhanden sind. Mit einem Inertgas (z. B. Argon) werden das restliche Precursorgas sowie die gasförmigen Reaktionsprodukte aus der Kammer gespült.

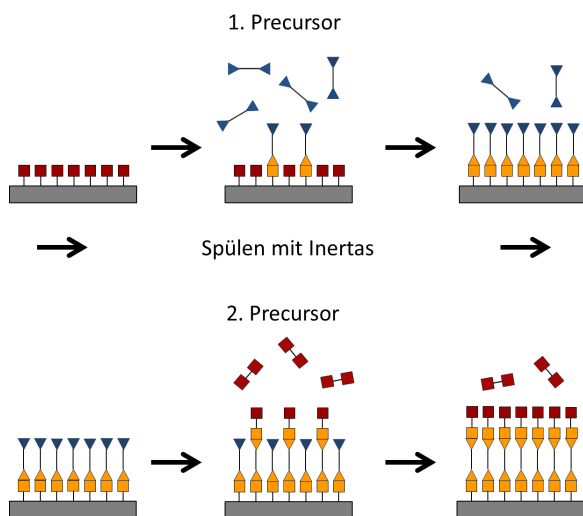


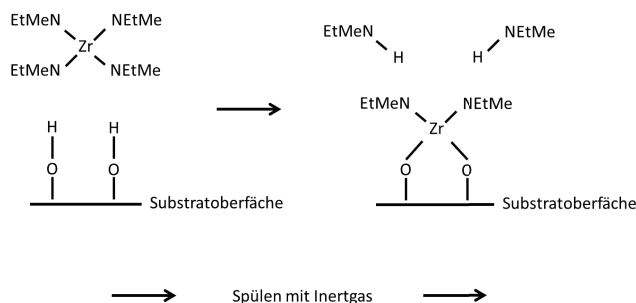
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des prinzipiellen Ablaufs eines ALD Zyklus (nach [DG07]).

Der zweite Precursor wird in die Prozesskammer geleitet und reagiert analog zum ersten Precursor mit den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Substrats bis zur Absättigung. Durch die Reaktionen des zweiten Precursors wird die Oberfläche wieder für den ersten Precursor aktiviert, das heißt, es bilden sich funktionelle Gruppen (hier Hydroxygruppen), mit denen der erste Precursor reagieren kann. Nach einem erneuten Spülen mit Inertgas ist der erste Zyklus des ALD Prozesses beendet und der erste Precursor kann erneut in die Kammer geleitet werden.

Als reales Beispiel eines ALD Prozesses ist in Abbildung 2.7 der Reaktionsmechanismus zur Erzeugung von ZrO_2 Schichten mit Wasser (H_2O) und Tetrakis(ethylmethyldamino)-zirkonium ($\text{Zr}[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N}]_4$, TEMAZ) als Precursoren gezeigt. Abbildung 2.7 zeigt den idealen Reaktionsmechanismus, da der wirkliche Reaktionsmechanismus mit eventuellen Intermediaten oft nicht bekannt ist. Der erste Precursor (TEMAZ) wird in

die Prozesskammer geleitet (Zr = Zirkonium, N = Stickstoff, Me = Methyl-Gruppe, Et = Ethyl-Gruppe) und reagiert mit den funktionellen Hydroxygruppen (OH) auf der Substratoberfläche. Die Reaktionsprodukte sind gasförmige Ethyl(methyl)amine und Zwischenprodukte aus Zirkonium mit jeweils zwei Sauerstoffatomen und zwei zusätzlichen funktionellen Ethyl(methyl)amino-Gruppen $((C_2H_5)(CH_3)N)$. Die restlichen TEMAZ-Moleküle reagieren nicht mit den Reaktionsprodukten, sondern nur mit den Hydroxygruppen auf der Oberfläche. Auf diese Weise stoppen die Reaktionen, wenn alle Hydroxygruppen reagiert haben, und die Oberfläche ist abgesättigt. Nach dem Spülen mit Inertgas wird als zweiter Precursor Wasserdampf in die Kammer eingeleitet. Dieser reagiert mit den funktionellen Ethyl(methyl)amino-Gruppen des Zwischenprodukts zu Ethyl(methyl)aminen und auf der Oberfläche des Substrats bleibt Zirkoniumdioxid mit zwei funktionellen Hydroxygruppen zurück (Aktivierung der Oberfläche für den ersten Precursor). Nach dem erneuten Herausspülen der Ethyl(methyl)amine und restlichen Wassermoleküle aus der Kammer kann der erste Precursor wieder eingeleitet werden.

1. Precursor: TEMAZ



2. Precursor: Wasser

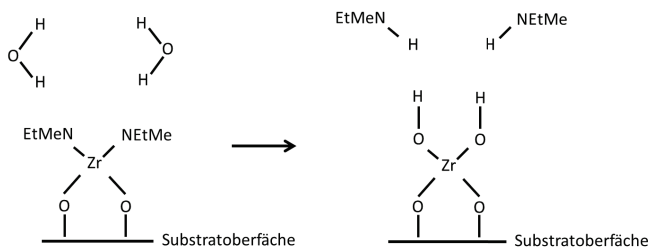


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines ALD Prozesses mit TEMAZ und H_2O als Precursoren (nach [HKB 02]).

Die Schichtdicke wird durch die Anzahl ALD Zyklen bestimmt und kann bis zu einer Größenordnung von Ångström kontrolliert werden [Geo10]. Als Variante der chemischen Gasphasenabscheidung unterscheidet sich das ALD Verfahren vom normalen CVD durch einen getrennten Einlass der Precursoren, eine Selbstlimitierung der ablaufenden Reaktionen und einer daraus folgenden Absättigung der Oberfläche. Für einen ALD Prozess können auch zwei Precursoren verwendet werden, die in der Gasphase sofort miteinander reagieren würden, da die Precursoren nicht zur selben Zeit in der Gasphase vorliegen. Im CVD Verfahren würden diese Precursoren zu einer Partikelbildung (Nanopulver) führen und nicht zu einem Schichtwachstum. Ein Nachteil des ALD Verfahrens ist das langsame Schichtwachstum, wodurch die Herstellung von dicken Schichten erschwert wird. Da der Gasfluss der Precursoren nicht homogen sein muss, können allerdings in großen Anlagen viele Substrate gleichzeitig beschichtet werden.

Für die Atomlagenabscheidung existieren einige Parameter, die auf jede Precursorkombination einzeln abgestimmt werden müssen. Die Temperatur des Substrats ist ein wichtiger Parameter, da der ALD Prozess nur in einem gewissen Temperatur-Intervall, dem sogenannten ALD Fenster, wie gewünscht abläuft. In Abbildung 2.8 ist dieses ALD Fenster schematisch dargestellt.

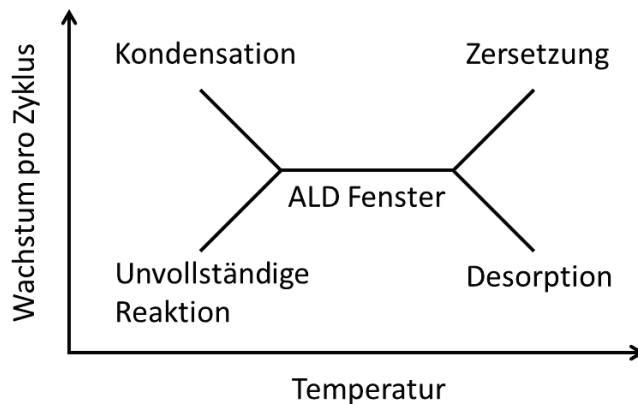


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des ALD Fensters [Sun94].

Auf der x-Achse ist die Temperatur des Substrats aufgetragen, auf der y-Achse die Dicke der abgeschiedenen Schicht geteilt durch die Anzahl ALD Zyklen (Wachstum pro Zyklus, engl. Growth per Cycle, GPC). Bei zu geringen Temperaturen ist nicht

genügend thermische Energie vorhanden, sodass die Reaktionen nicht vollständig ablaufen („Unvollständige Reaktion“) und es wird eine zu dünne Schicht abgeschieden. In diesem Fall nimmt die Schichtdicke mit steigender Temperatur zu. Ebenso können bei zu geringen Temperaturen die Precursormoleküle auf dem Substrat kondensieren und nicht die gewünschten Schichten, sondern zu dicke Schichten mit eventuellen Verunreinigungen (C, N) und einer nicht-definierten Stöchiometrie bilden („Kondensation“, Schichtdicke nimmt mit steigender Temperatur ab). Bei zu hohen Temperaturen kann sich der Precursor auf der Oberfläche zersetzen und zusätzliche Reaktanten können auf der Oberfläche adsorbieren („Zersetzung“, Schichtdicke nimmt mit steigender Temperatur zu). Dieser Effekt ist ähnlich zum normalen CVD Verfahren und führt zu einer zu dicken Schicht. Bei zu hohen Temperaturen können adsorbierte Precursoren auch wieder von der Oberfläche abdampfen und somit zu einer zu dünnen Schicht führen („Desorption“, Schichtdicke nimmt mit steigender Temperatur ab). Die beschriebenen Effekte können sich überlagern und je nach Temperatur kann ein Effekt überwiegen. In einem gewissen Temperatur-Intervall ist die Dicke der Schicht nahezu unabhängig von der Substrattemperatur, dies ist das ALD Fenster.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Einlasszeit der Precursoren. Die Precursoren müssen an der Oberfläche chemisorbieren und die Oberfläche komplett absättigen. Dazu müssen ausreichend viele Precursormoleküle vorhanden sein und diese müssen genügend Zeit für die Reaktion haben. In Abbildung 2.9 ist das Wachstum pro Zyklus der Schicht in Abhängigkeit von der Precursor-Einlasszeit schematisch dargestellt.

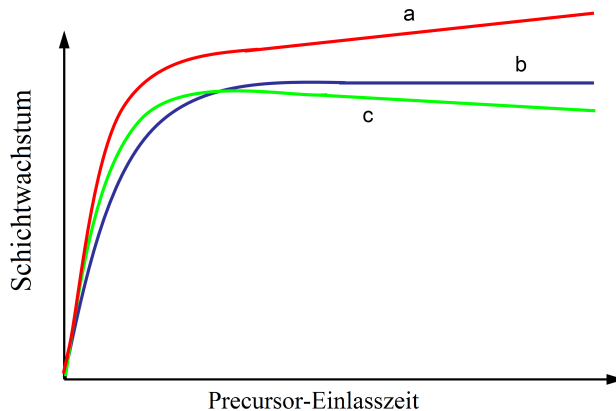


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Einflusses der Precursor-Einlasszeit [Ran10].
a: Zersetzung des Precursors, b: idealer ALD Prozess, c: Oberflächenreaktionen.

Im idealen ALD Prozess steigt das Schichtwachstum mit steigender Einlasszeit stark an und bleibt ab einem gewissen Punkt konstant (b). Ab diesem Punkt ist eine Absättigung der Oberfläche erreicht und weitere Precursormoleküle können nicht mehr chemisorbieren. Ein Teil der Precursormoleküle kann sich mit der Zeit zersetzen und auf der Oberfläche adsorbieren (a). Dies führt zu einem geringen Anstieg des Schichtwachstums. Da die Precursoren hoch reaktiv sind, kann es vorkommen, dass Reaktionen zwischen adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche stattfinden (c). Dadurch verringert sich die Anzahl der möglichen Bindungen für den darauf folgenden Precursor und das Schichtwachstum sinkt. Daher sollte die Precursor-Einlasszeit nicht zu lang sein und nach Erreichen der Absättigung gestoppt werden.

Neben der Einlasszeit der Precursoren ist auch die Spülzeit zwischen den Precursoren ein wichtiger Parameter für einen ALD Prozess. In Abbildung 2.10 ist der Einfluss der Spülzeit auf das Schichtwachstum gezeigt.

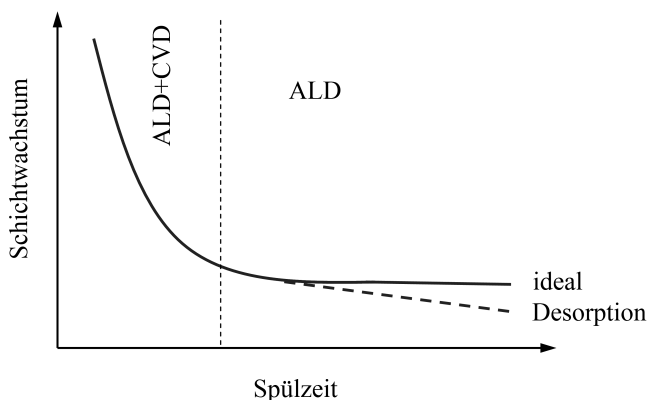


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Einflusses der Spülzeit zwischen den Precursoren auf das Schichtwachstum [Ran10].

Bei zu kurzen Spülzeiten werden nicht alle Precursormoleküle aus der Prozesskammer gespült und/oder physisorbierte Precursormoleküle verbleiben auf der Substratoberfläche und/oder der Wand der Prozesskammer. Wenn der zweite Precursor in die Kammer eingelassen wird, reagiert dieser nicht nur mit den chemisorbierten Precursoren auf der Oberfläche des Substrats, sondern auch mit den restlichen Precursormolekülen in der Prozesskammer. Die Produkte dieser Reaktion können sich auf der Oberfläche des Substrats absetzen und so zu einer inhomogenen, dickeren Schicht führen (Effekte durch nicht-selbstlimitierende Reaktionen $\hat{=}$ CVD Effekte). Bei zu hohen Spülzeiten kann es

zu einer Desorption von Precursormolekülen von der Oberfläche und somit zu einem verringerten Schichtwachstum kommen.

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Dicke der abgeschiedenen Schicht über die Anzahl Zyklen kontrollieren. Die Schichtdicke kann gegen die Anzahl Zyklen aufgetragen werden (siehe Abbildung 2.11), um zu überprüfen, ob bei den gewählten ALD Parametern in jedem Zyklus eine Atomlage abgeschieden wird. Im idealen ALD Prozess ist das Wachstum der abgeschiedenen Schicht unabhängig vom Substrat und die Schichtdicke steigt linear mit der Anzahl Zyklen an. In diesem Fall existieren auf der Oberfläche des Substrats genauso viele funktionelle Gruppen wie auf der abgeschiedenen Schicht. Falls auf dem Substrat mehr (weniger) funktionelle Gruppen existieren als auf der Schicht, ist das Schichtwachstum durch das Substrat verstärkt (gehemmt) und die Schicht wächst auf dem Substrat stärker (schwächer) als auf der Schicht selbst [Puu05]. Die Schichtdicke darf mit jedem Zyklus nicht zu stark zunehmen, da bei jedem Zyklus nur maximal eine Atomlage abgeschieden wird. Ein zu starkes Schichtwachstum würde auf einen Einfluss von CVD Effekten bei der Beschichtung hinweisen.

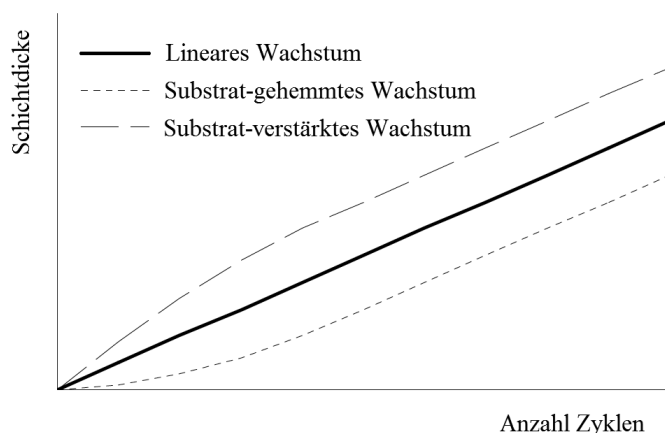


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl Zyklen für einen idealen, einen substrat-verstärkten und einen substrat-gehemmten ALD Prozess [Nyn09].

Während in idealen ALD Prozessen bei jedem Zyklus genau eine Atomlage abgeschieden wird, ist das Schichtwachstum in realen Prozessen typischerweise weniger als eine Atomlage. Modellierungen zeigen [Puu03], dass Precursormoleküle zu groß sein können, um mit funktionellen Gruppen zu reagieren, falls in der Nachbarschaft schon Reaktionen

stattgefunden haben (sterische Hinderung). Wie in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt, lassen sich verschiedene Wachstums-Modi der Schicht unterscheiden [Puu05]. Beim zweidimensionalen Wachstum (a) chemisorbieren die Precursormoleküle vorzugsweise auf der niedrigsten Lage der Schicht, sodass eine Schicht mit einer homogenen Dicke entsteht. Beim Insel-Wachstum (b) chemisorbieren die Precursormoleküle vorzugsweise auf der Schicht selbst und nicht auf dem Substrat. Dadurch wächst die Schicht nur an einigen Stellen und es bilden sich Inseln. Beim zufälligen Wachstum (c) existieren keine Vorzugsbereiche für die Precursormoleküle und diese chemisorbieren an zufälligen Orten auf der Oberfläche.

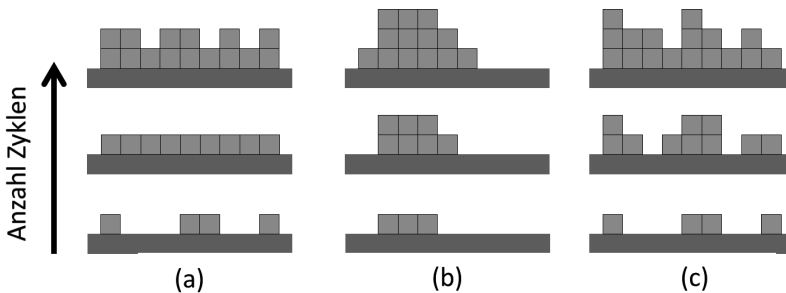


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstums-Modi beim ALD Prozess. a: Zweidimensionales Wachstum, b: Insel-Wachstum, c: Zufälliges Wachstum (nach [Puu05]).

Des Weiteren existieren für die Atomlagenabscheidung einige Anforderungen an die verwendeten Precursoren: Die Precursoren müssen auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats chemisorbieren. Eine reine Physisorption (ohne Chemisorption) und eine Desorption der Precursormoleküle sollte möglichst nicht stattfinden. Eine hohe Reaktivität der Precursoren gegenüber den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche und ein hoher Dampfdruck des Precursors führen zu einer schnellen Absättigung der Oberfläche, da die Änderung des Anteils reaktiver Stellen proportional zur Reaktionswahrscheinlichkeit und proportional zum Druck des Precursors über der Oberfläche ist (Gleichungen 5.15 bis 5.17). Die Moleküle desselben Precursors dürfen nicht miteinander in der Gasphase, miteinander auf der Oberfläche des Substrats oder miteinander zwischen Gasphase und Oberfläche reagieren, um eine Selbstlimitierung der Reaktionen zu ermöglichen. Durch eine möglichst lange Stabilität und keiner Zersetzung der chemisorbierten Precursormoleküle auf der Oberfläche des Substrats auch bei hohen Temperaturen ist eine lange Einlasszeit der Precursoren durchführbar, ohne dass CVD Effekte

die Schichtabscheidung beeinflussen. Das ALD Fenster der beiden Precursoren sollte möglichst groß sein, das heißt, die Precursoren sollen auch bei geringer thermischer Energie vollständig miteinander reagieren, aber nicht kondensieren und bei hohen Substrattemperaturen nicht desorbieren und sich nicht zersetzen. Gemäß Gleichung 5.32 ermöglichen kleine Liganden der Precursormoleküle in jedem Zyklus fast eine Monolage des Zielmaterials abzuscheiden (geringe sterischer Hinderung), sodass für ein hohes Wachstum pro Zyklus Precursoren mit kleinen Liganden gewählt werden sollten. Die Reaktionsprodukte der Chemisorption sollten chemisch inert und möglichst flüchtig sein, um keine Verunreinigungen (häufig Kohlenstoff oder Stickstoff) in die gewünschte Schicht einzubauen und um ein schnelles Entfernen der Reaktionsprodukte aus der Prozesskammer zu ermöglichen. Da die Precursoren für lange Zeit bei Raumtemperatur gelagert werden, ist eine lange Lebensdauer der Precursoren und eine einfache und sichere Handhabbarkeit vorteilhaft.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich der ALD Prozess durch eine Selbstlimitierung der ablaufenden Reaktionen und einer daraus folgenden Absättigung der Oberfläche aus. Die Absättigung der Oberfläche führt zur Abscheidung von maximal einer Monolage des Zielmaterials und hat im Idealfall eine perfekt homogene Schichtdicke zur Folge. In der Realität auftretende Inhomogenitäten in der abgeschiedenen Schicht können verschiedene Ursachen haben: Im Fall von Insel-Wachstum chemisorbieren die Precursormoleküle nur an einigen Stellen und die Schichtdicke ist auf kleiner Skala inhomogen. Bei zu kurzen Spülzeiten tragen CVD Effekte zum Schichtwachstum bei. Falls keine Absättigung der Oberfläche erreicht ist, hängt die Schichtdicke direkt von der örtlichen Menge der Precursormoleküle ab. Auch bei Absättigung der Oberfläche kann ein inhomogener Precursorfluss j_p zu einer inhomogenen Schichtdicke führen. Falls sowohl Adsorption als auch Desorption von Precursormolekülen möglich ist und die Geschwindigkeit der Reaktion der Precursoren mit der Oberfläche des Substrats die Abscheidung begrenzt, gilt bei einem planaren Substrat folgende Differentialgleichung für den Anteil der bedeckten Oberfläche $Q(t)$ [Puu05, Zil09]:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_a \cdot [1 - Q(t)] - k_d \cdot Q(t), \quad (2.6)$$

mit k_a als Adsorptionskoeffizient und k_d als Desorptionskoeffizient. Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet für $Q(t = 0) = 0$:

$$Q(t) = \underbrace{\frac{k_a}{k_a + k_d}}_{\text{Gleichgewichtsbedeckung}} \cdot \underbrace{[1 - e^{-(k_a + k_d) \cdot t}]}_{\rightarrow 1 \text{ für } t \rightarrow \infty}. \quad (2.7)$$

Für große Zeiten t ist die Bedeckung $Q(t)$ durch die Gleichgewichtsbedeckung gegeben. Falls der Adsorptionskoeffizient vom Precursorfluss j_P abhängt, $k_a = k_a(j_P)$, und der Desorptionskoeffizient keine Funktion des Precursorflusses ist, $k_d \neq k_d(j_P)$, ist die Gleichgewichtsbedeckung vom Precursorfluss abhängig und die Homogenität der Schichtdicke wird durch die Homogenität des Precursorflusses beeinflusst. Falls zusätzlich die Substrattemperatur inhomogen ist, führt auch die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten zu einer inhomogenen Schichtdicke. Bei großen Inhomogenitäten der Temperatur kann diese in Teilen des Substrats zudem außerhalb des ALD Fensters sein. Häufig wird die Dicke der auf Silizium-Wafern abgeschiedenen ALD Schicht mittels Ellipsometrie bestimmt. Eine inhomogene SiO_2 Schicht zwischen der ALD Schicht und dem Silizium-Wafer sowie Verunreinigungen der Waferoberfläche (Staub, in Ethanol gelöste Additive) können die Schichtdickenmessung beeinflussen, falls das verwendete Ellipsometer diese Schichten nicht getrennt vermessen kann. Daher werden in dieser Arbeit saubere Silizium-Wafer mit einer homogen, $(1,7 \pm 0,1)$ nm bis $(1,9 \pm 0,1)$ nm dicken SiO_2 Schicht verwendet (siehe Abschnitt 4.3.1).

2.3 Redoxproblematik anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen

Als Redoxproblematik, Reoxidationsproblematik, Reoxidationsinstabilität oder RedOx-Instabilität wird die Verschlechterung der elektrochemischen Leistung einer SOFC bei Oxidation und Reduktion des Substrats und/oder der Anode bezeichnet. Im Folgenden wird die Redoxproblematik für anodengestützte SOFCs mit einem Ni/8YSZ-Cermet als Substrat und Anode, die Ursachen der Redoxproblematik und mögliche Lösungen kurz zusammengefasst. Ein ausführlicherer Überblick zur Redoxproblematik kann in [SA07, ETM 10, FHZ 12] gefunden werden.

Bei der Herstellung des Substrats und der Anode einer anodengestützten SOFC mittels Foliengießen, Warmpressen und/oder Siebdrucken wird als Ausgangsstoff ein keramisches Pulver aus Nickeloxid (Nickel(II)-oxid, NiO) und 8YSZ verwendet. Durch die Verwendung von NiO anstelle von Ni können die Sinterprozesse für die Herstellung des Substrats und der Anode an Luft durchgeführt werden. Des Weiteren tritt beim Sintern von NiO Pulver im Vergleich zu Ni Pulver eine deutlich geringere Vergrößerung der Pulverkörner auf, da die Schmelztemperatur von NiO mit 1955°C [Lid06] höher ist als die Schmelztemperatur von Ni mit 1455°C [Lid06]. Bei Inbetriebnahme der Brennstoffzelle wird bei hoher Temperatur H_2 in die Anode geleitet, der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$

an der Anodenseite nimmt ab und NiO wird zu Ni reduziert [RST03]. Dies erhöht zusätzlich die Porosität der Anode und des Substrats, da durch den Ausbau von Sauerstoff das Volumen der NiO Körner um ungefähr 40 Vol.-% abnimmt (Vergleich der molaren Volumina berechnet aus der molaren Masse und der Dichte von Ni und NiO [Lid06]). Während des Langzeitbetriebes einer SOFC führt eine Agglomeration der Ni Körner aufgrund einer Minimierung ihrer Oberflächenenergie zu einer Vergrößerung der Mikrostruktur und zu einer Verringerung der elektronischen Leitfähigkeit der Anode und des Substrats [STS00, VSS01, KMJ06].

Aus verschiedenen Gründen (hohe Brenngasnutzung, Hoch- und Herunterfahren des SOFC Stacks ohne Schutzgas, unbeabsichtigte Unterbrechung der Brenngasversorgung, Leckagen in den Dichtungen) kann es vorkommen, dass Sauerstoff in den Gasraum der Anode und des Substrats strömt und das metallische Nickel reoxidiert bei hohen Betriebstemperaturen von 800 °C sehr schnell zu NiO [Atk85]. Das Substrat und die Anode dehnen sich dabei aufgrund der Reoxidation über ihren oxidierten Ursprungszustand hinaus aus [SA07]. Diese Ausdehnung führt zu Zugspannungen im Elektrolyt und schließlich zu Rissen, falls die Energiefreisetzungsrate die zur Erzeugung von Rissen notwendige Arbeit übersteigt [Beu92, SA07]. Durch die Rissbildung kann der Elektrolyt die zwei Teilreaktionen (Reduktion und Oxidation) an Kathode und Anode räumlich nicht länger voneinander trennen und die Zelleistung sinkt oder die Zelle versagt komplett. Die Volumenzunahme eines Substrats beim Redoxzyklieren ($\hat{=}$ mehrfaches Reoxidieren und Re-Reduzieren des Ni/8YSZ-Cermets) und eine Abnahme der OCV aufgrund von Rissen im Elektrolyt wurde erstmals in [CLK96] beschrieben.

Neben der Reoxidation agglomerierter Ni Körner [KMJ06] führt auch die Reoxidation fein verteilter Ni Körner zur Redoxproblematik: Ab einer bestimmten NiO Schichtdicke auf einem Ni Korn ist die weitere Oxidation durch die Diffusion der Nickel/Sauerstoff-Ionen durch die Oxidschicht bestimmt und die Oxidation folgt damit einem parabolischem Wachstum (Wagner-Theorie) [Wag33, Atk85]. Da die Ni^{2+} Diffusion zur NiO-Gas-Grenzfläche schneller ist als die O^{2-} Diffusion zur NiO-Ni-Grenzfläche [Atk85, SCA08], findet ein Materialtransport aus dem Ni Korn heraus zur NiO-Gas-Grenzfläche statt und im Ni Korn entsteht eine geschlossene Porosität. Dadurch ist das Volumen eines reoxidierten NiO Korns größer als das Volumen desselben NiO Korns im oxidierten Ursprungszustand und es findet eine Volumenzunahme des Substrats und der Anode statt.

In Abbildung 2.13 sind die beiden beschriebenen Ursachen der Redoxproblematik (Reoxidation der agglomerierten Ni Körner und geschlossene Porosität innerhalb der reoxi-

dierten NiO Körner) schematisch dargestellt. Als Halbzelle (engl. half-cell) wird dabei ein zusammengesetzter Verbund aus Substrat, Anode und Elektrolyt bezeichnet. Das in Abbildung 2.13 dargestellte Substrat aus einem Ni(NiO)/8YSZ-Cermet weist unabhängig von der Reoxidationstemperatur eine räumlich gleichmäßige Verteilung der reoxidierten NiO Körner und eine gleichmäßige, vollständige Reoxidation der einzelnen NiO Körner auf. Dieses Reoxidationsverhalten entspricht meist nicht der Realität.

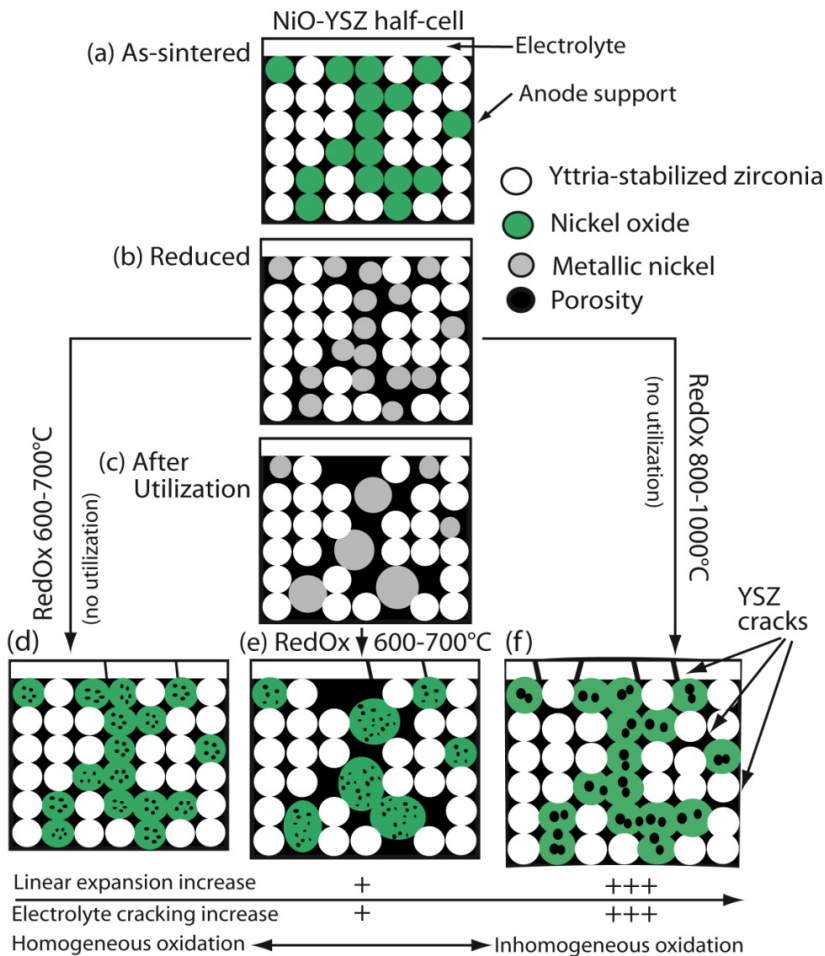


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Redoxproblematik bei verschiedenen Temperaturen und Betriebsdauern. Nachdruck mit Genehmigung aus [Fae11]. Recht auf Vervielfältigung bei VDM Verlag Dr. Müller.

Eine homogene Reoxidation des Substrats entsteht bei geringen Reoxidationstemperaturen (bis 500 °C [Ett08], je nach Mikrostruktur des Substrats, wie Porosität und Korngröße), da in diesem Fall die Ni^{2+} Diffusion durch die NiO Oxidschicht auf dem Ni Korn langsamer ist als die O_2 Gasdiffusion durch das poröse Substrat. Eine vollständige Reoxidation der einzelnen NiO Körner wird bei ausreichend langer Reoxidationszeit erreicht. Bei hohen Reoxidationstemperaturen (über 600 °C [Ett08]) tritt eine inhomogene Reoxidation auf, bei der die NiO Körner im Randbereich des Substrats fast vollständig reoxidieren bevor die Sauerstoffmoleküle tiefer liegende Ni Körner erreichen. Die inhomogene Reoxidation des Substrats einer Halbzelle führt nur im reoxidierten Bereich zu einer Ausdehnung des Substrats und somit zu Spannungen innerhalb des Substrats und zu einer Durchbiegung der Halbzelle [SST 02, MWS 04, Ett08]. Die Ausdehnung des fast vollständig reoxidierten Bereichs des Substrats führt zu hohen Spannungen im Elektrolyt, obwohl nur ein geringer Anteil des gesamten Substrats reoxidiert ist, und führt, verglichen mit einer homogenen Reoxidation, zu einer früheren Rissbildung im Elektrolyt [Ett08, YB11].

In der Literatur existieren viele Ansätze zur Lösung der Redoxproblematik [FHZ 12]. Sogenannte System-Lösungen wie ein O_2 -Getter im Anoden-Gasraum [EHK 03], ein Schließen von Ventilen bei erhöhtem $p(\text{O}_2)$ [WPW 06] und die Verwendung von Schutzgas [WE06] versuchen den Sauerstoffpartialdruck an der Anodenseite möglichst gering zu halten. Des Weiteren wird versucht durch ein schnelles Abkühlen auf unter 500 °C die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation schnell zu verringern [VYB10]. Allerdings werden die meisten System-Lösungen insbesondere für kleine Stacks (< 1 kW elektrische Leistung) als zu teuer angesehen [FHZ 12]. Bei sogenannten Zell-Lösungen werden u. a. das Design der Zelle geändert, alternative Materialien verwendet oder die Zusammensetzung und die Mikrostruktur des Substrats angepasst: Bei elektrolytgestützten SOFCs führt der dickere Elektrolyt zu einer besseren Redoxtoleranz aber auch zu einer geringeren Zelleistung [MTK 07]. Durch eine Verringerung des Nickel-Anteils im Substrat kann die Ausdehnung des Substrats minimiert werden, falls die Ni-Leitpfade dadurch nicht unterbrochen werden [WMI11]. Eine Erhöhung der Porosität von Substrat und Anode würde den Ni Körnern mehr Platz zum Oxidieren geben, gleichzeitig aber auch die mechanische Stabilität des Substrats einschränken [PRK09]. Des Weiteren existieren Versuche, die Betriebstemperatur einer SOFC auf 500 °C zu senken und Versuche anstelle eines Ni/8YSZ-Cermets ein vollkeramisches Substrat zu verwenden [MTL 10, MTL 11].

3 Ziel der Arbeit: ALD Innenbeschichtung zur Lösung der Redoxproblematik

In dieser Arbeit wird zur Lösung der Redoxproblematik die innere Oberfläche der Poren des 500 μm dicken, porösen Ni/8YSZ Substrats und damit die Oberfläche der Ni Körner beschichtet (siehe Abbildung 3.1). Diese Schicht schützt bei Sauerstoffeinbruch das Nickel im Substrat vor Oxidation und vermindert zusätzlich im Betrieb der SOFC eine Agglomeration der Ni Körner.

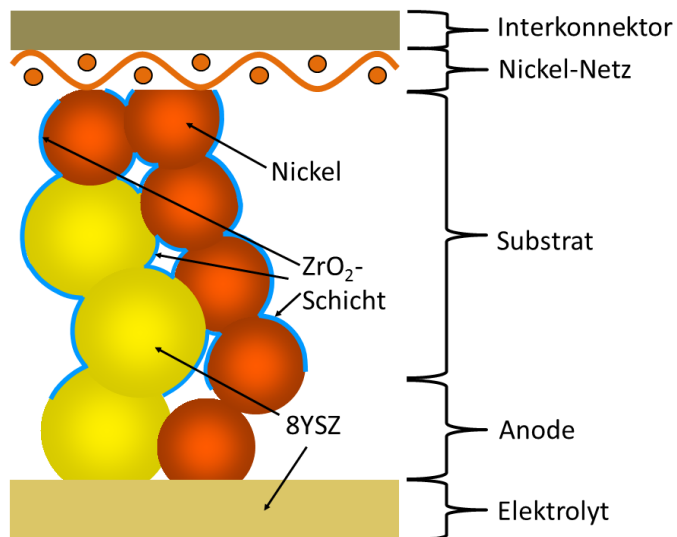


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der ALD Innenbeschichtung des porösen Ni/8YSZ Substrats als Oxidationsschutz zur Lösung der Redoxproblematik.

3.1 Randbedingungen für die Schutzschicht

Die Oxidationsschutzschicht außen am Substrat muss vor dem Betrieb der SOFC wieder entfernt werden, um die elektronische Leitfähigkeit zum Nickel-Netz und zum Interkonnektor zu wahren. Die elektrochemisch aktive, 7 μm dünne Anode darf ebenfalls nicht beschichtet werden, da sonst die Drei-Phasen-Grenzen mit O^{2-} -Leitung (8YSZ), e^- -Leitung (Ni) und Gastransport (Pore) zerstört werden und es zu einer Verschlechterung der Zelleistung kommen würde.

Bei einer hohen Brenngasnutzung reagieren in der Anode fast alle H_2 Moleküle mit den O^{2-} Ionen aus dem Elektrolyt zu H_2O , sodass überschüssige O^{2-} Ionen zu einem lokal erhöhten Sauerstoffpartialdruck führen können und Ni in der Anode zu NiO reoxidiert. Diese elektrochemische Reoxidation und die damit verbundene Redoxproblematik kann durch den vorgestellten Ansatz der Substrat-Innenbeschichtung nicht gelöst werden, da die Anode nicht beschichtet werden darf, und muss systemtechnisch durch eine unvollständige Brenngasnutzung verhindert werden.

Bei einer unbeabsichtigten Unterbrechung der Brenngasversorgung, bei Leckagen in den Dichtungen und beim Hoch- und Herunterfahren des SOFC Stacks ohne Schutzgas strömt Sauerstoff aus Richtung des Interkonnektors zum Substrat und reoxidiert das Substrat. Die Reoxidationstemperatur entspricht dabei der Betriebstemperatur der SOFC von 800 °C mit einem unbekannten Sauerstoffstrom zum Substrat, falls das Substrat unbeabsichtigt O_2 ausgesetzt wird (Unterbrechung der Brenngasversorgung, Leckagen). Es wird angenommen, dass eine automatische Abschaltvorrichtung existiert, die den Stack bei Sauerstoffeinbruch abschaltet, und der Stack abkühlt. In dieser Arbeit werden daher Substrate und Halbzellen bei einer Temperatur von 800 °C für 15 Minuten reoxidiert, um einen realistischen, ungünstigsten Fall für die Reoxidation des Substrats einer Halbzelle zu simulieren. Ein Luftdurchfluss von 2 Normliter/Minute (Normbedingungen: 1013,25 hPa, 273,15 K) stellt dabei sicher, dass gemäß [Ett08] ein Überschuss an O_2 im Reoxidationsofen vorhanden ist.

3.2 Wahl des Beschichtungsverfahrens

Das verwendete Beschichtungsverfahren muss einige Anforderungen erfüllen, um eine dichte Schicht auf der inneren Oberfläche der porösen Ni/8YSZ Substrate abscheiden zu können: Die Dicke der Schicht muss an jeder Position innerhalb und außerhalb des Sub-

strats sehr genau kontrollierbar sein, um überall eine konforme und gleichmäßig dicke Beschichtung zu erzielen und insbesondere im Randbereich des Substrats keine Poren zu verschließen. Außerdem müssen die Ausgangsstoffe der Schichtabscheidung alle Stellen innerhalb des Substrats erreichen können, die auch gasförmige Sauerstoffmoleküle erreichen, da die Beschichtung vor Oxidation schützen soll. Schließlich muss die Tiefe der Beschichtung kontrolliert werden, da bei der Beschichtung von Halbzellen die Anode nicht beschichtet werden darf. Für eine industrielle Anwendung ist zusätzlich eine einfache, schnelle und kostengünstige Durchführung der Innenbeschichtung notwendig. Die Innenbeschichtung der porösen Ni/8YSZ Substrate kann prinzipiell sowohl aus der flüssigen als auch aus der gasförmigen Phase stattfinden. Bei der Flüssigphasenabscheidung sind eine geeignete Viskosität und ein gutes Benetzungsverhalten der Flüssigkeit entscheidend, damit diese das poröse Substrat vollständig infiltriert. Es kann trotzdem schwierig sein, eine dichte und gleichmäßig dicke Schicht auf der gesamten inneren Oberfläche abzuscheiden, da Poren leicht verschlossen werden können und auf der Oberfläche eine Partikelbildung anstelle einer Schichtabscheidung stattfinden kann.

Bei der Innenbeschichtung aus der gasförmigen Phase wird in der Literatur teilweise das Verfahren der chemischen Gasphaseninfiltration (engl. Chemical Vapor Infiltration, CVI) oder die Atomlagenabscheidung verwendet [Cho03]. Bei dem CVI Verfahren handelt es sich im Wesentlichen um das CVD Verfahren, welches zur Innenbeschichtung poröser Medien angewandt wird. Wenn das CVI Verfahren bei einem konstanten Druck in der Prozesskammer und einer konstanten Temperatur des porösen Mediums durchgeführt wird, ist der Transport der Precursoren nur durch einen Konzentrationsgradienten der Precursoren in der Prozesskammer bestimmt (Diffusion). In diesem Fall werden in der Nähe der äußeren Oberfläche häufig dickere Schichten abgeschieden als im Inneren des porösen Mediums und Poren verschlossen. Die Homogenität der Beschichtung kann verbessert werden, wenn die Schichtabscheidung nicht durch die Diffusion der Precursoren, sondern durch ihre Reaktion mit der Oberfläche limitiert ist (geringe Temperatur) und wenn mittels eines Druckgradienten ein Fluss von Precursormolekülen durch das poröse Medium erzeugt wird. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht ist aber trotzdem von der örtlichen Menge der Precursormoleküle in der Gasphase und damit von der Homogenität der Konzentration der Precursormoleküle abhängig.

In dieser Arbeit wird die Atomlagenabscheidung als Beschichtungsverfahren gewählt, um die prinzipielle Realisierung einer Innenbeschichtung als Oxidationsschutz zu untersuchen. Das Verfahren der Atomlagenabscheidung eignet sich gut, um die innere Oberfläche des porösen Ni/8YSZ Substrats zu beschichten, da in jedem Zyklus nur

maximal eine Atomlage abgeschieden wird und somit die Dicke der Schicht sehr genau kontrollierbar und das Risiko, Poren zu verschließen, sehr gering sind. Für eine industrielle Verwendung der Atomlagenabscheidung zur Innenbeschichtung von SOFCs können die Kosten und der Zeitaufwand des Verfahrens allerdings problematisch sein.

In der Literatur wird u. a. die Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mit den Precursoren Tetraakis(dimethylamino)zirconium (TDMAZ) und Wasser verwendet, um Schutzschichten für poröse Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe und Graphit-Schäume abzuscheiden [MS12]. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe weisen eine Porosität von ungefähr 20 Vol.-% und eine mittlere Porengröße von 800 nm auf und es wird eine ungefähr 50 μm tiefe Beschichtung erreicht. Bei den Graphit-Schäumen wird eine Beschichtungstiefe von ungefähr 1,5 mm erzielt, da die Schäume mit einer Porosität von ungefähr 75 Vol.-% und einer mittleren Porengröße von ungefähr 400 μm deutlich offener sind. Des Weiteren wird die Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mit TDMAZ und H_2O auch zur Schutzbeschichtung von nano-strukturierten Kathoden für SOFCs genutzt [GPS13]. Die Kathoden haben eine Dicke von 50 μm und können durchgehend beschichtet werden. Neben Schutzschichten können auch funktionelle Gruppen (z. B. für Gastrennmembranen) und katalytisch aktives Material auf der inneren Oberfläche eines porösen Mediums abgeschieden werden [Lak94, Sta12]. In der Literatur wird durch eine ALD Innenbeschichtung teilweise auch die Porengröße eines porösen Mediums verändert [OKJ97, CGS00]. Bei der Abscheidung von Al_2O_3 mit den Precursoren TMA (Trimethylaluminium) und H_2O in 57 μm dicken Al_2O_3 Membranen (Anodic Aluminum Oxide Membranen, AAO Membranen) können die 2 μm großen, zylindrischen Poren vollständig beschichtet werden [OKJ97]. Für 50 μm dicke AAO Membranen mit einem Porendurchmesser von 65 nm ist eine Precursor-Einlasszeit von 30 s notwendig, um die innere Oberfläche der zylindrischen Poren gleichmäßig zu beschichten [ERM03]. In [VKD15] werden AAO Membranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm bei einer Precursor-Einlasszeit von 80 s und einer Substrattemperatur von 300 °C ungefähr 10 μm bis 15 μm tief mit Platin beschichtet. Entgegen den Erwartungen führt eine Erhöhung der Einlasszeit bis auf 320 s nicht zu einer tieferen Beschichtung der Poren, sondern die Beschichtungstiefe ist abhängig von der Substrattemperatur. Bei einer Substrattemperatur von 250 °C und 300 °C werden die Poren tiefer beschichtet als bei einer Substrattemperatur von 275 °C. Dies wird in [VKD15] auf Einflüsse einer Oberflächendiffusion als zusätzlicher Transportprozess der Precursormoleküle zurückgeführt. Neben AAO Membranen (Dicke 70 μm , Porendurchmesser 40 nm) werden in [ELP06] auch Kohlenstoff-Aerogele mit einer spezifischen Oberfläche von 214 m^2/g und 10 nm

großen Poren mit Al_2O_3 (TMA und H_2O) und Wolfram (Si_2H_6 und WF_6) beschichtet. Die Einlasszeit der Precursoren ist dabei mit jeweils 10 Minuten sehr hoch und sowohl die AAO Membranen als auch die Kohlenstoff-Aerogele werden vollständig beschichtet. Ein Überblick über die ALD Innenbeschichtung von strukturierten Medien kann in [Geo10, MBP12, PK12] gefunden werden. Im Allgemeinen besteht die Herausforderung bei der Innenbeschichtung poröser Medien darin, auf der Oberfläche eine gleichmäßig dicke und dichte Schicht abzuscheiden, ohne Poren zu verschließen und eine vollständige Beschichtung der gesamten Oberfläche in kurzer Zeit zu erreichen.

3.3 Materialauswahl der Schutzschicht

Das Material der Schutzschicht muss einige Anforderungen erfüllen, um Nickel bei den beschriebenen Bedingungen vor Oxidation schützen zu können: Das Material muss sowohl unter reduzierender ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ bar) als auch unter oxidierender (z. B. $p(\text{O}_2) = 0,21$ bar) Atmosphäre in Kontakt mit Ni und NiO chemisch stabil sein und einen geringen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten aufweisen. Des Weiteren sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials dem Ausdehnungskoeffizienten von Nickel entsprechen, da sonst beim Thermozyklieren Spannungen in der Schutzschicht entstehen. Die Kristallstruktur des Materials sollte sich zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur von 800 °C nicht ändern, da dies meist mit einer Volumenänderung des Materials verbunden ist, welche zu Spannungen und Rissen in der Schicht und zu einem Abplatzen der Schicht führen kann. Möglichst wenig Korngrenzen in einer eventuell kristallinen Schicht führen zu einer Unterdrückung der meist schnelleren Korngrenzendiffusion gegenüber der Volumendiffusion. Die Schutzschicht sollte weder im Betrieb, noch bei O_2 -Einbruch Risse oder eine Porosität bilden, da dies zu einem schnelleren O_2 -Transport durch die Schutzschicht führen würde.

Als Material für die Oxidationsschutzschicht wird in dieser Arbeit ZrO_2 verwendet, da das Verhalten dieses Materials in einer SOFC bereits durch die Verwendung von 8YSZ bekannt ist, ZrO_2 sowohl unter Anoden- als auch unter Kathodenbedingungen chemisch stabil ist und mit Nickel für $p(\text{O}_2) > 10^{-22}$ Pa nicht wechselwirkt [WDK99]. Der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient von monoklinem ZrO_2 beträgt [BWS 99]

$$D = 2,5 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot e^{-\frac{2,29 \text{ eV}}{k_B T}} \stackrel{T = 800 \text{ °C}}{\approx} 4,4 \times 10^{-18} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (3.1)$$

Die Eindringtiefe $x(t)$ von Sauerstoff in ZrO_2 kann durch den quadratisch gemittelten Abstand diffundierender Teilchen vom Ausgangsort $\langle x^2 \rangle^{1/2}$ zum Zeitpunkt t abgeschätzt werden [Atk06],

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \approx x(t) \quad \overset{t = 15 \text{ min}}{\approx} \quad 89 \text{ nm}. \quad (3.2)$$

Somit sollte eine mindestens 89 nm dicke, monokline, dichte und korngrenzenfreie ZrO_2 Schicht das darunter liegende Nickel bei einer Reoxidationszeit von 15 Minuten größtenteils vor Oxidation schützen. Wie in Abbildung 5.1 zu sehen, beträgt der Porenradius eines foliengegossenen Ni/8YSZ Substrats ungefähr 0,1 μm bis 5 μm . Die ZrO_2 Schicht sollte nicht dicker als 100 nm sein, um keine Poren zu verschließen und damit den Gastransport durch das Substrat zu behindern. Die minimale Schichtdicke ist somit durch den Oxidationsschutz und die maximale Schichtdicke durch die Porengröße bestimmt. Die Kristallstruktur von ZrO_2 ändert sich zwischen Raumtemperatur und 800 °C nicht, sondern erst bei 1197 °C von monoklin zu tetragonal [Car08]. Bei sehr dünnen Schichten im Nanometerbereich kann je nach Schichtdicke sowohl die amorphe als auch die tetragonale Phase von ZrO_2 bei Raumtemperatur stabil vorliegen [Gar65, Gar78, PUN05, Wei13], da diese beiden Phasen mit 0,5 J/m² (amorph) und 2,1 J/m² (tetragonal) eine deutlich geringere Oberflächenenergie aufweisen als die monokline Phase mit 6,4 J/m² [PUN05]. Sowohl der thermische Ausdehnungskoeffizient von monoklinem ZrO_2 ($6,5 \times 10^{-6}$ 1/K [Car08]) als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient von tetragonalem ZrO_2 ($10,5 \times 10^{-6}$ 1/K [Car08]) ist deutlich geringer als der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel (13×10^{-6} 1/K bis 19×10^{-6} 1/K zwischen Raumtemperatur und 800 °C [MYI98]). Dies führt beim Erhitzen des Substrats zu Zugspannungen in der ZrO_2 Schicht und eventuell zu Rissen.

Für die Atomlagenabscheidung von ZrO_2 werden die Precursoren TEMAZ und O_2 verwendet, da diese in der Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage vorhanden sind und bereits Beschichtungsalgorithmen vom Hersteller der Anlage existieren.

3.4 Definition der einzelnen Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit sind somit folgende Ziele zur Lösung der Redoxproblematik zu erreichen: Die Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mit den Precursoren TEMAZ und O_2 muss in der Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage entwickelt und kontrolliert werden (Ziel 1 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.2). Dies bedeutet, dass das ALD Fenster der beiden Precursoren gefunden werden muss, eine Selbstlimitierung der Reaktionen durch eine Ab-

sättigung der Oberfläche nachgewiesen werden muss und homogene, dichte Schichten abgeschieden werden müssen. Zunächst werden Silizium-Wafer mit einem Durchmesser von 6 Zoll (≈ 15 cm) als Substrate für die Beschichtung verwendet, da diese eine glatte Oberfläche aufweisen und die Dicke der abgeschiedenen Schicht mit einem Laser-Ellipsometer räumlich aufgelöst gemessen werden kann. Anschließend muss die Innenbeschichtung poröser Ni/8YSZ Substrate erreicht werden, ohne die Poren des Substrats zu verschließen (Ziel 2 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.3). Eine Modellierung der Atomlagenabscheidung durch eine mathematisch-theoretische Beschreibung soll das Verständnis und die Kontrolle des ALD Prozesses verbessern und eine Vorhersage des Beschichtungsprofils innerhalb des porösen Substrats ermöglichen (Ziel 3 der Arbeit; siehe Kapitel 5 und Abschnitt 6.3.2). Die Schutzwirkung gegen Oxidation der Beschichtung muss in Reoxidationsexperimenten für mehrere Redoxzyklen nachgewiesen und eine Rissbildung im Elektrolyt untersucht werden (Ziel 4 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.4). Schließlich muss der Einfluss der Innenbeschichtung mit ZrO_2 auf die elektrochemische Leistung der SOFC durch eine Einzelzellmessung bestimmt werden (Ziel 5 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.5).

4 Experimentelle Methoden

4.1 Anlage zur Atomlagenabscheidung und Prozessablauf

Die ALD Beschichtungen der Substrate werden in der Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage durchgeführt. Die Anlage besteht aus einer Prozesskammer, in der die Beschichtung stattfindet, einer Schleusenkammer zum Einschleusen des Substrats in die Prozesskammer im Hochvakuum, einer Gasversorgung zum Transport der Precursoren und Inertgase zum Substrat und einem Hochvakuum-Pumpensystem zum Evakuieren der Prozess- und Schleusenkammer (LS400C ALD-MOCVD System für Oxide, Pilotsystem zur Forschung und Entwicklung, Hersteller VON ARDENNE). In Abbildung 4.1 ist ein Foto der CVD/ALD Anlage gezeigt. Auf der rechten Seite ist die wärmegeämmte Prozesskammer, rechts oben die beheizte Zuleitung der Precursoren in die



Abbildung 4.1: Foto der Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage. Rechts: wärmegeämmte Prozesskammer in der die Beschichtung stattfindet, links: Schleusenkammer zum Einschleusen des Substrats in die Prozesskammer.

Prozesskammer und links die Schleusenkammer zu sehen. Rechts neben der Prozesskammer befindet sich die Gasversorgung der Anlage, unterhalb der Prozess- und Schleusenkammer sowie links neben der Anlage in einem separaten Raum befindet sich das Hochvakuum-Pumpensystem. Die Prozesskammer hat eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von ungefähr 33 cm und einer Höhe von ungefähr 2,5 m. Die Wände der Kammer werden auf 80 °C geheizt, um eine Precursorkondensation und eine zu starke Beschichtung an den Wänden zu verhindern. Über eine geheizte Verteilerplatte im Deckel (Durchmesser der Verteilerplatte ungefähr 24 cm) werden die Precursoren und Inertgase aus Löchern in der Platte in die Prozesskammer eingelassen. Der Fluss der

Gase kann als azimuthal symmetrisch beschrieben werden (unabhängig vom Polarwinkel der Zylinderkoordinaten), wenn die einzelnen Löcher des Gaseinlasses vernachlässigt werden. Durch einen Spalt zwischen Bodenplatte und Kammerwand werden die Gase azimuthal symmetrisch abgepumpt (Showerhead Reaktor). Ein Teil des Bodens besteht aus einer Heizplatte zum Heizen des Substrats auf die gewünschte Beschichtungstemperatur. Die Größe des Substrats beträgt maximal 6 Zoll (ungefähr 15 cm) im Durchmesser für eine runde Probe oder 10 cm Seitenlänge für eine quadratische Probe, die maximale Höhe ist durch die Schleuse zwischen Schleusenkammer und Prozesskammer auf weniger als 4 mm begrenzt. Die Precursoren TEMAZ, TDMAT (Tetrakis(dimethylamino)titan), TMA (Trimethylaluminium) und H_2O lagern in flüssiger Form in beheizbaren Bubbler in im Gasversorgungsschrank und können mit Argon als inertes Trägergas in kontrollierter Menge in die Prozesskammer geleitet werden. Alle anderen möglichen Gase O_2 , Ar, N_2 , NH_3 , H_2 , CH_4 und He sind bei Raumtemperatur bereits gasförmig und werden mittels Massenflussreglern kontrolliert in die Prozesskammer geleitet. Die Saugleistung (pro Zeiteinheit abgepumpte Menge Gas) der Vakuumpumpen zum Evakuieren der Prozesskammer kann über ein Drosselventil variiert werden, sodass der Druck in der Kammer bei konstantem Gaseinlass auf einen gewünschten Wert eingestellt werden kann.

Der typische Ablauf eines Zyklus beim ALD Prozess ist in Abbildung 4.2 durch den Druckverlauf in der Prozesskammer während des Prozesses gezeigt. Zu Beginn des Zyklus wird für 10 s der Precursor TEMAZ eingelassen (I) und der Druck in der Prozesskammer steigt bis auf ungefähr 80 Pa an. Da Argon mit einem Fluss von 500 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) als Trägergas für TEMAZ verwendet wird, setzt sich der Druck in der Prozesskammer aus 1,2 Pa Dampfdruck von TEMAZ [MNC 09] bei einer Bublbertemperatur von 30 °C und (80 - 1,2) Pa Argon zusammen. Während des TEMAZ-Einlasses und auch während des gesamten Zyklus wird die Prozesskammer abgepumpt, sodass ein Gasfluss in der Kammer existiert. Der Kammerdruck von 80 Pa stellt somit einen Gleichgewichtsdruck zwischen Gaseinlass und Abpumpen dar. Nach TEMAZ-Einlass wird die Prozesskammer für 10 s evakuiert (II), indem der Gaseinlass unterbrochen und die Prozesskammer innerhalb dieser Zeit bis auf einen Druck von ungefähr 19 Pa abgepumpt wird. Diese im Vergleich zu ALD Prozessen aus der Literatur lange Evakuierzeit wird gewählt, um möglichst alle überschüssigen Precursormoleküle aus einem porösen Substrat zu entfernen. Bei einem planaren Substrat wie einem Silizium-Wafer ist eine kürzere Evakuierzeit ausreichend. Nach dem Evakuieren wird die Prozesskammer für 8 s mit 150 sccm Argon gespült (III). Da die Argon-Leitung während des TEMAZ-Einlasses und dem Evakuieren schon mit Argon gefüllt wurde,

existiert in der Leitung ein Überdruck im Vergleich zur Prozesskammer und der Druck in der Kammer steigt zu Beginn des Spülens sehr stark an. Dies sichert ein effizientes Spülen der Prozesskammer und auch eventuell physisorbierte Precursormoleküle an der 80 °C warmen Kammerwand können entfernt werden. Durch das kontinuierliche Abpumpen der Prozesskammer fällt der Druck wieder ab und würde nach einiger Zeit einen Gleichgewichtsdruck von ungefähr 100 Pa erreichen.

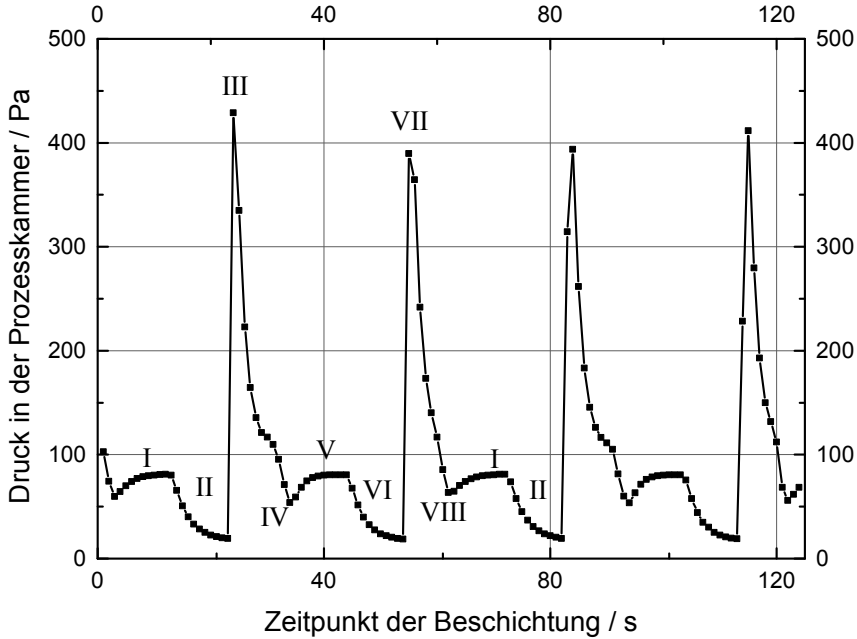


Abbildung 4.2: Typischer Ablauf eines Zyklus beim ALD Prozess. Dargestellt ist der Druck in der Prozesskammer zu verschiedenen Zeitpunkten der Beschichtung für zwei Zyklen. Die acht einzelnen Schritte eines Zyklus sind nummeriert (I-VIII).

Nach dem Spülen wird die Prozesskammer erneut für 2 s evakuiert (IV) und der Druck fällt auf ungefähr 50 Pa ab. Dieses zusätzliche Evakuieren verhindert, dass in der Prozesskammer ein Überdruck im Vergleich zum/zur TEMAZ-Bubbler/ O_2 -Leitung besteht. Als zweiter Precursor wird O_2 mit einem Fluss von 100 sccm für 10 s in die Prozesskammer eingelassen (V) und der Druck steigt bis auf 80 Pa an. Dieser Druck entspricht dem O_2 -Druck in der Kammer, da nur O_2 aber kein Argon eingelassen wird. Der TEMAZ-Druck während des TEMAZ-Einlasses ist folglich mit 1,2 Pa deutlich geringer als der O_2 -Druck während des O_2 -Einlasses und der TEMAZ-Einlass ist somit

der limitierende Schritt für die Beschichtung. Nach O_2 -Einlass wird die Prozesskammer analog zu II-IV für 10 s evakuiert (VI), für 5 s mit 150 sccm Argon gespült (VI) und erneut für 2 s evakuiert (VIII).

Für die Beschichtung einer Halbzelle wird diese mit dem Elektrolyt nach unten auf die gasdichte Heizplatte gelegt und die Precursoren werden von oben über die Halbzelle geleitet. Die Precursormoleküle diffundieren in das poröse Substrat, reagieren mit der Oberfläche und scheiden eine Schicht ab (siehe Abbildung 4.3).

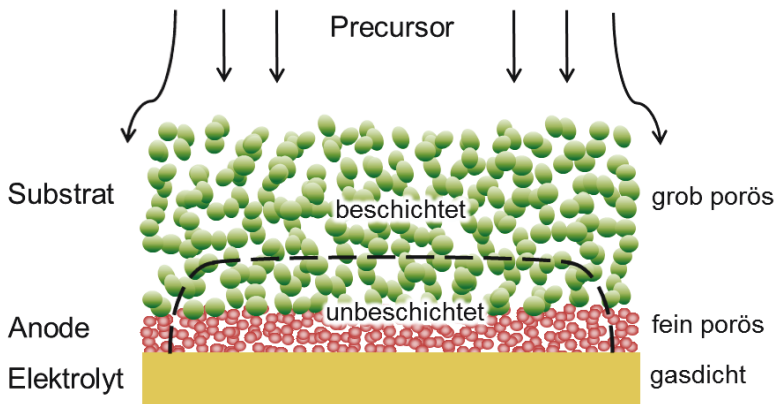


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Precursortransports in das poröse Substrat und Beschichtung des Substrats mittels ALD.

Da der Elektrolyt selber gasdicht ist, spielt eine Kathode für die Diffusion der Precursormoleküle und die Beschichtung keine Rolle und es können Halbzellen anstelle von Vollzellen (Substrat, Anode, Elektrolyt und Kathode) beschichtet werden, falls nur Reoxidationsexperimente und keine Tests der elektrochemischen Leistung mit den Zellen durchgeführt werden sollen.

4.2 Aufbau des Reoxidationsofens und Durchführung der Experimente

Die Experimente zur Reoxidation von ALD beschichteten und unbeschichteten Ni/8YSZ Substraten und Halbzellen werden in einem eigens dafür vorhandenen Reoxidationsofen der Firma Carbolite durchgeführt. Der Aufbau dieses Ofens wurde schon in [Ett08] beschrieben und wird hier kurz zusammengefasst. In Abbildung 4.4 ist der Aufbau des

Reoxidationsofens schematisch dargestellt. Die Probe befindet sich auf einem Glasschiffchen (Probenhalter) in einem Quarzglasrohr in der Mitte des Ofens mit der zu oxidierenden Seite der Probe in Richtung des Gaseinlasses. Durch Schliffkappen werden die Enden des Quarzglasrohrs verschlossen, sodass durch einen definierten Gasfluss von Gaseinlass zu Gasauslass die Atmosphäre im Quarzglasrohr bestimmt werden kann. Über eine Ofensteuerung können Temperaturprogramme bestehend aus Aufheizrate, Zieltemperatur, Haltezeit und Abkühlrate für den Ofen eingestellt werden.

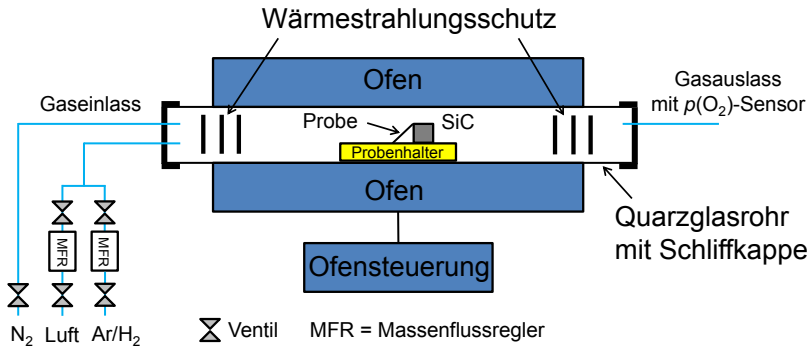


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des Ofens zur Reoxidation von Ni/8YSZ Substraten und Halbzellen [Ett08].

Die in diesem Versuchsaufbau verwendbaren Gase sind Argon/H₂ zur Reduktion der NiO/8YSZ Substrate, Luft zur Reoxidation der Ni/8YSZ Substrate und N₂ als Inertgas zur Konservierung des Zustandes der NiO-Ni/8YSZ Substrate während des Abkühlens des Ofens. Am Gasauslass wird mit einem Sauerstoff-Sensor ($p(\text{O}_2)$ -Sensor) der Firma Metrotec der Sauerstoffpartialdruck ($p(\text{O}_2)$) im ausströmenden Gas gemessen (Messung bei 700 °C). Es wird angenommen, dass dieser gemessene $p(\text{O}_2)$ aufgrund von Undichtigkeiten im Gasauslass nur geringfügig höher liegt als der Sauerstoffpartialdruck im Ofen selbst.

Für die Reduktion werden die porösen NiO/8YSZ Substrate im Reoxidationsofen mit 100 K/Stunde auf 900 °C (800 °C) aufgeheizt und 5 Stunden (18 Stunden) auf dieser Temperatur gehalten. Die Abkühlgeschwindigkeit der Substrate entspricht dem natürlichen Abkühlverhalten des Ofens (exponentielle Abkühlung), überschreitet aber nicht eine Geschwindigkeit von 100 K/Stunde. Während des gesamten Temperatur-Zyklus wird der Ofen mit Ar/H₂ mit einer Flussrate von 12 Normliter/Stunde (Normbedingungen: 1013,25 hPa, 273,15 K) gespült, sodass der gemessene $p(\text{O}_2)$ im ausströmenden Gas ungefähr 10^{-17} Pa bis 10^{-18} Pa beträgt. Dieser Sauerstoffpartialdruck im Ofen

ist gemäß dem Ellingham-Richardson-Diagramm [RJ48, HPH93] bei einer Temperatur von 900 °C und 800 °C ausreichend gering, um NiO zu Ni zu reduzieren. ZrO₂ und 8YSZ hingegen werden bei den angegebenen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen nicht reduziert, sondern verhalten sich inert gegenüber der Atmosphäre und den anderen Materialien. Im Betrieb der SOFC beträgt der Sauerstoffpartialdruck im Substrat ungefähr 10^{-15} Pa anstatt 10^{-18} Pa in der Ar/H₂ Atmosphäre des Ofens. Dieser Unterschied ist bei den verwendeten Materialien (ZrO₂, 8YSZ, Ni/NiO) aber nicht relevant.

Für das Reoxidationsexperiment werden die Proben mit 100 K/Stunde unter Ar/H₂ Spülung (Flussrate 12 Normliter/Stunde, $p(\text{O}_2) \approx 10^{-17}$ Pa - 10^{-18} Pa) auf die gewünschte Reoxidationstemperatur von 800 °C geheizt. Die Proben werden für eine gewisse Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wird das Reoxidationsexperiment durchgeführt: Der Luftdurchfluss wird auf 2 Normliter/Minute eingestellt und die Luft wird über ein 3-2-Wege Ventil in die Umgebung abgeleitet bis sich der Durchfluss stabilisiert hat. Dann wird die Ar/H₂ Spülung des Ofens gestoppt und der Ofen wird für eine gewisse Zeit (Reoxidationszeit 15 Minuten falls nicht anders angegeben) mit 2 Normliter/Minute Luft gespült. Der gemessene Sauerstoffpartialdruck im ausströmenden Gas erreicht nach ungefähr 2 Minuten einen Wert von $10^{4,0}$ Pa (Sauerstoffgehalt von 10 mol-% bei einem Normdruck von 1013,25 hPa) und nach 4 Minuten einen Wert von ungefähr $10^{4,3}$ Pa (Sauerstoffgehalt von 22 mol-% bei 1013,25 hPa). Der hohe Luftdurchfluss von 2 Normliter/Minute stellt sicher, dass überschüssig viel O₂ vorhanden ist und die Reoxidation des Ni durch die Reaktionsgeschwindigkeit zu NiO und nicht durch die vorhandene Menge O₂ im Ofen limitiert ist [Ett08]. Nach der Reoxidationszeit wird die Luftzufuhr gestoppt und N₂ wird als Inertgas in den Ofen eingelassen, um eine Oxidation oder Reduktion der Probe zu verhindern. Die N₂-Flussrate wird dabei ähnlich zur Luft-Flussrate gewählt, sodass der gemessene Sauerstoffpartialdruck im ausströmenden Gas nach ungefähr 11 Minuten einen Wert von $10^{0,8}$ Pa (Sauerstoffgehalt von 60 ppm bei 1013,25 hPa) erreicht. Bei diesem $p(\text{O}_2)$ verbleibt die Probe noch eine gewisse Zeit auf der Reoxidationstemperatur und kühlt dann weiterhin mit N₂ Spülung exponentiell (aber nicht schneller als 300 K/Stunde) auf Raumtemperatur ab. Ein Sauerstoffpartialdruck von $10^{0,8}$ Pa ist gemäß dem Ellingham-Richardson-Diagramm bei einer Temperatur von 800 °C hoch genug, um Ni weiterhin zu NiO zu reoxidieren. Da der Anteil an Sauerstoff im N₂ aber mit ungefähr 60 ppm sehr klein ist, ist die Menge Ni, die während der N₂ Spülung reoxidiert so gering, dass kein signifikanter Massenzuwachs der Probe bei einem Reoxidationsexperiment mit N₂ anstelle von Luft festgestellt

werden konnte. Aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Zeitspannen die es dauert, bis im Ofen der Gaswechsel von Ar/H₂ auf Luft, bzw. von Luft auf N₂ abgeschlossen ist, wird die Probe etwas länger (ungefähr 1 Minute bis 2 Minuten) als die angegebene Reoxidationszeit reoxidiert.

4.3 Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

4.3.1 Laser-Ellipsometrie

Die Bestimmung der Dicke der auf 6 Zoll Silizium-Wafern abgeschiedenen ZrO₂ Schicht wird in dieser Arbeit mittels Laser-Ellipsometrie durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird das Licht eines Lasers vor und nach der Reflexion an einer Probe vermessen. Die Oberfläche der Probe sollte für dieses Messverfahren möglichst glatt und die Schicht auf der Probe transparent sein. Für Details zu Ellipsometrie sowie zur Herleitung der Gleichung 4.1 siehe [TI05]. Durch Messung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ wird das Verhältnis der reflektierten Polarisation r_p zur einfallenden Polarisation r_s und damit der Polarisationskoeffizient ρ bestimmt,

$$\rho := \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}. \quad (4.1)$$

Dabei entspricht $\tan(\Psi)$ dem Verhältnis der Realteile der Amplituden aus reflektiertem und einfallendem Strahl und Δ beschreibt die Phasenänderung des Lichts durch Reflexion. Aus der Messung von Ψ und Δ ist allerdings nicht direkt die Dicke der Schicht auf der Probe berechenbar, da der Polarisationskoeffizient meist eine nicht-lineare Funktion des Brechungsindex n , des Absorptionsindex k , der Dicke der Schichten sowie der Wellenlänge und Einfallswinkel des Lasers ist. Stattdessen wird modellhaft angenommen, welche Schichten sich auf welchem Substrat befinden mit bekanntem Brechungsindex, Absorptionsindex und Dicke der Schichten und des Substrats. Aus diesen Werten werden theoretische Winkel Ψ und Δ berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen. Durch eine Anpassung der theoretischen Winkel an die gemessenen Winkel kann die Dicke der Schichten bestimmt werden.

In dieser Arbeit wird ein Laser-Ellipsometer SE400advanced der Firma SENTECH Instruments GmbH mit einer Laser-Wellenlänge von 633 nm und einem Einfallswinkel von 70° verwendet. Als Modell wird eine ZrO₂ Schicht ($n = 1,8608$; $k = 0,0$) auf einem Silizium-Substrat ($n = 3,8740$; $k = 0,0160$) mit einer natürlichen, homogen dicken SiO₂ Schicht ($n = 1,4570$; $k = 0,0$) zwischen der ZrO₂ Schicht und dem Substrat angenommen (n - und k -Werte entnommen aus der Materialdatenbank der Ellipsome-

tersoftware). Die Dicke der SiO_2 Schicht wird vor der ALD Beschichtung vermessen und beträgt je nach Si-Wafer ($1,7 \pm 0,1$) nm bis ($1,9 \pm 0,1$) nm. In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis der ex situ Schichtdickenmessung eines beschichteten Silizium-Wafers dargestellt.

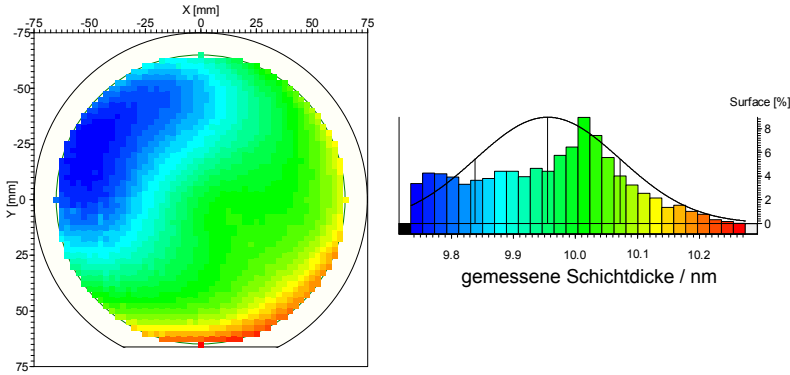


Abbildung 4.5: Messung der Schichtdicke bei einem 6 Zoll Silizium-Wafer. Links: Verteilung der Schichtdicke auf der Silizium-Wafer-Oberfläche mit 2121 einzelnen Messpunkten, rechts: Häufigkeitsverteilung der Schichtdicke normiert auf die Anzahl der Messungen mit angepasster Gauß-Verteilung.

Auf der linken Seite ist die räumliche Verteilung der Schichtdicke auf der Oberfläche des Silizium-Wafers, auf der rechten Seite die Häufigkeitsverteilung der Schichtdicke zu sehen. Das Ellipsometer rastert den Silizium-Wafer ab und erzeugt so für die komplette Oberfläche eine Schichtdickenverteilung mit 2121 einzelnen Messpunkten. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht ergibt sich aus dem Mittelwert, die Unsicherheit aus der Standardabweichung 1σ der angepassten Gauß-Verteilung. Die Unsicherheit ist damit auch ein Maß für die räumliche Homogenität der Beschichtung. Für die Anpassung einer Funktion an die Messpunkte wird eine Gauß-Verteilung verwendet, da diese recht gut zu den meisten Häufigkeitsverteilungen der Schichtdicken passt (vergleiche Abbildung 6.9) und die Dicken mit den Unsicherheiten dann einfach untereinander vergleichbar sind.

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Wie in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, sollte für eine ellipsometrische Schichtdickenmessung die Oberfläche der Probe möglichst glatt sein, um das Laser-Licht zu reflektieren. Da dies für poröse Ni/8YSZ Substrate nicht erfüllt ist, wird die Dicke der abgeschiedenen ALD Schicht an Bruchflächen von Ni/8YSZ Substraten mittels Rasterelektronen-

mikroskopie (REM) untersucht. Neben der orts aufgelösten Schichtdickenmessung in Abhängigkeit von der Tiefe des porösen Substrats an Bruchflächen, kann darüber hinaus durch REM Analysen an Querschliffen u. a. die Existenz von Ni/NiO in verschiedenen Teilen des Substrats nachgewiesen werden, um die Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht zu untersuchen.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird im Vakuum zwischen einer Anode und einer Glühkathode eine Hochspannung angelegt, um die erzeugten Elektronen zur Anode zu beschleunigen [Sch12]. Durch ein Loch in der Anode gelangen die Elektronen in ein System magnetischer Linsen zur Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche. Die Elektronen wechselwirken mit der Probe und erzeugen Signale, welche Rückschlüsse auf Charakteristika der Probe/Probenoberfläche ermöglichen. In dieser Arbeit werden Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (RE) und charakteristische, energiedispersive Röntgenstrahlung (engl. energy dispersive X-ray, EDX) zur Untersuchung der Probe genutzt: Sekundärelektronen aus der Probe werden durch inelastische Streuung des Elektronenstrahls an der Elektronenhülle der Probenatome freigesetzt. Da diese SE nur eine geringe Energie besitzen, stammen die Elektronen aus den obersten Atomlagen der Probenoberfläche und bilden somit die Topographie der Probe ab. Die von der Probe zurückgestreuten Teile des Elektronenstrahls werden als Rückstreuelektronen bezeichnet. Die RE besitzen eine deutlich höhere Energie (im keV-Bereich) als die SE und stammen folglich aus einem größeren Volumen der Probe (Austrittstiefen je nach Beschleunigungsspannung und Material typischerweise 100 nm bis 5 μm). Da die Intensität der RE von der mittleren Ordnungszahl des Probenmaterials abhängt, lässt sich mit den RE ein Materialkontrast der Probenoberfläche erzeugen. Für eine Bestimmung des Probenmaterials kann die energiedispersive Röntgenstrahlung genutzt werden. Wenn ein Elektron des Elektronenstrahls aus einem Probenatom ein kernnahes Elektron herausschlägt, wird diese Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Das Elektron aus der höheren Schale sendet dabei eine elektromagnetische Welle aus, deren Energie der Energiedifferenz der beiden Schalen entspricht und meist innerhalb des Röntgenspektrums liegt. Diese Energiedifferenz ist charakteristisch für das Atom und erlaubt somit eine Identifizierung des Materials. In dieser Arbeit wird ein REM Gerät vom Typ Ultra-55 der Firma Zeiss verwendet.

4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Sehr dünne Schichten im Bereich weniger Nanometer werden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Bei dieser Methode werden Elektronen durch

eine Hochspannung beschleunigt und auf die zu untersuchende Probe gelenkt [WC09]. Die Elektronen durchstrahlen die etwa 10 nm bis 100 nm dicke Probe und werden an den Probenatomen gestreut (größtenteils Rutherford Streuung). Mit Hilfe von Blenden können verschiedene Elektronen zum Detektorschirm durchgelassen werden. Aus den nicht gestreuten Elektronen entsteht der Massendickenkontrast bei dem die Intensität des Signals von der Ordnungszahl des Probenmaterials und der Dicke der Probe abhängt. Der erhaltene Kontrast kann durch elektromagnetische Linsen vergrößert werden, sodass ein stark vergrößertes Abbild der Probe entsteht. Zusätzlich zum Massendickenkontrast kann bei kristallinen Proben der Beugungskontrast der gebeugten/gestreuten Elektronen verwendet werden, um u. a. die Kristallstruktur zu untersuchen. Die hier gezeigten TEM Aufnahmen wurden im Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen am Forschungszentrum Jülich bzw. im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen aufgenommen.

4.3.4 Lichtmikroskopie und konfokale Lasermikroskopie

Für die Untersuchung des Elektrolyten von Halbzellen auf Risse wird ein Stereomikroskop SZX12 der Firma Olympus und ein konfokales Lasermikroskop VK-9710K der Firma Keyence Corporation verwendet. Durch eine Beleuchtung der Probe schräg von der Seite können im Stereomikroskop Risse trotz geringer Vergrößerung aufgelöst werden [Ett08]. Eine deutlich höhere Vergrößerung im konfokalen Lasermikroskop ermöglicht auch die Untersuchung von sehr dünnen Rissen und mit einem X-Y-Scanner kann die Probenoberfläche automatisch abgerastert und dieselbe Stelle der Probenoberfläche wiedergefunden werden.

4.3.5 Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD)

Die Kristallstruktur der abgeschiedenen ALD Schicht, die Mengenverhältnisse einzelner Phasen und Eigenspannungen in einem gewissen Bereich einer Probe können mit Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) bestimmt werden. Bei einer XRD Messung wird ein Röntgenstrahl am Kristallgitter der Probe durch Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Probenatome gebeugt [BB13]. Aufgrund der geordneten Struktur des Kristallgitters und gleicher Größenordnung von Wellenlänge der Röntgenstrahlen und Abstand der Probenatome tritt je nach Einfallswinkel konstruktive oder destruktive Interferenz auf (Bragg-Bedingung). Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen (Diffraktogramm) und das entstehende Reflexmuster ist charakteristisch für ein Kristallgitter. Aus der Fläche unter

den Reflexen lassen sich mittels der Rietveld-Methode zusätzlich die Mengenverhältnisse der Phasen bestimmen. Die Messung von Eigenspannungen in der Probe ist durch eine Verkipfung der Probe um einen Winkel Ψ (Winkel zwischen der Probennormalen und der Messrichtung, definiert durch den einfallenden und gebeugten Röntgenstrahl) möglich. Falls die Probe unter Eigenspannungen steht, weichen die Gitterparameter vom spannungsfreien Zustand ab und die Position der Reflexe im Diffraktogramm ist je nach Winkel Ψ um einen gewissen Wert verschoben. Für detaillierte Erläuterungen zur Messung von Eigenspannungen mittels XRD siehe [STS 09].

Für die XRD Untersuchungen wird ein Pulverdiffraktometer D4 Endeavour der Firma Bruker AxS GmbH verwendet. Die Reflexmuster werden mit der Datenbank PDF-2 (powder diffraction file) des ICDD (International Centre for Diffraction Data) aus dem Jahr 2010 verglichen, um die Kristallstruktur zu bestimmen. Für die Rietveld-Methode werden die benötigten Startwerte des Reflexionsvermögen (Kristallbasis, Flächenhäufigkeitsfaktor, Strukturfaktor, usw.) der Phasen zur Anpassung einer Funktion an das gemessene Diffraktogramm aus der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) entnommen. Bei dünnen Schichten im Bereiche einiger Nanometer wird die XRD Messungen mit streifendem Einfall durchgeführt.

4.3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

Die chemische Zusammensetzung der ALD Schicht wird mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) untersucht. Bei dieser Methode trifft Röntgenstrahlung auf die Probe und löst Elektronen aus den inneren Atomorbitalen der Probenatome heraus (Photoeffekt). Die für das Atom und Orbital charakteristische Bindungsenergie des Elektrons ist aus der Messung der kinetischen Energie der Elektronen berechenbar. Wird die Intensität in Abhängigkeit von der Bindungsenergie vermessen, kann die Häufigkeit des Elements in der Probe und die Stöchiometrie der Verbindung bestimmt werden.

4.3.7 Quecksilberporosimetrie

Die offene Porosität und die Porenradienverteilung der porösen Ni/8YSZ Substrate wird mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Bei dieser Methode wird eine nicht benetzende Flüssigkeit, hier Quecksilber, unter Druck in die Probe gepresst. Eine nicht benetzende Flüssigkeit ist notwendig, damit die Flüssigkeit nicht schon ohne äußeren Druck, aufgrund von Kapillarkräften, in die Poren eindringt. Für zylindrische Poren be-

schreibt die Washburn-Gleichung [Was21] den notwendigen Druck P , um die Flüssigkeit in eine Pore mit Radius r zu pressen,

$$P = \frac{2\gamma \cos(\Theta)}{r}. \quad (4.2)$$

Dabei ist γ die Oberflächenspannung und Θ der Kontaktwinkel der Flüssigkeit. Wenn das aufgenommene Flüssigkeitsvolumen in Abhängigkeit vom notwendigen Druck gemessen wird, ergibt sich daraus die kumulative Porosität der Probe in Abhängigkeit vom Porenradius.

4.3.8 BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Neben der offenen Porosität und der Porenradienverteilung ist die spezifische Oberfläche ein wichtiger mikrostruktureller Parameter der porösen Ni/8YSZ Substrate. Diese wird mittels Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller [BET38] (BET-Messung) bestimmt. Wenn Adsorption und Desorption eines Gases (häufig N_2) auf einer Oberfläche im Gleichgewicht stehen, lässt sich die Menge des adsorbierten Gases in Abhängigkeit vom Gasdruck durch eine Sorptionsisotherme berechnen. Bei reiner Chemisorption wird bei hohem Druck eine komplette Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage erreicht und die Oberfläche der Probe lässt sich durch die Langmuir-Isotherme und den Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls berechnen. In der Realität tritt meist auch Physisorption auf, sodass mehrere Lagen auf der Oberfläche adsorbieren. In diesem, für die vorliegende Arbeit relevanten Fall, kann die Sorption durch die BET-Isotherme beschrieben werden.

4.3.9 Leckratenmessung

Die Bestimmung der Luft-Leckrate einer Halbzelle, wird mit einem Lecktestsystem der Firma Dr. Wiesner Steuerungstechnik GmbH mittels der Druckanstiegsmethode durchgeführt. Dazu wird die Halbzelle mit der Elektrolytseite nach unten auf einen quadratisch eingefassten O-Ring gelegt. Der O-Ring dichtet die Halbzelle seitlich ab, sodass, bei Anlegen eines Vakuums auf der Elektrolytseite, Luft von der Anodenseite durch Fehlstellen und Risse im Elektrolyt strömt. Durch Messen des Druckanstiegs $\Delta p / \Delta t$ auf der Elektrolytseite kann bei bekanntem konstanten Messvolumen V die flächenspezifische Luft-Leckrate q bestimmt werden,

$$q = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V}{A}, \quad (4.3)$$

mit A als durch den O-Ring definierte Messfläche. Die Messung der Helium-Leckrate erfolgt im Aufbau ähnlich zu der Messung der Luft-Leckrate, wird aber mit einem anderen Gerät durchgeführt (Firma: Pfeiffer Vakuum GmbH). Auf der Elektrolytseite wird ein Vakuum angelegt und Helium strömt durch Fehlstellen im Elektrolyt. Der Helium-Teilchenstrom \dot{N} wird mit einem Massenspektrometer detektiert [Müc07]. Die Helium-Leckrate wird aus

$$\frac{d(p \cdot V)}{dt} = \dot{N} k_B T, \quad (4.4)$$

bestimmt. Die Messfläche A wird durch den Durchmesser des O-Rings definiert und beträgt ungefähr 7 cm^2 . Bei kleinen Leckagen ist der Teilchentransport durch Diffusion dominiert und nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der diffusive Teilchenstrom \dot{N} proportional zur Druckdifferenz. Im Betrieb der SOFC beträgt die Druckdifferenz am Elektrolyt ungefähr 100 hPa [Müc07], anstatt wie während der Messung ungefähr 1000 hPa (Druckdifferenz von Vakuum zu Normaldruck). Um die unterschiedlichen Druckdifferenzen zu berücksichtigen, wird die gemessene Helium-Leckrate noch auf die im Betrieb herrschenden Druckdifferenzen normiert. Die normierte, flächenspezifische Helium-Leckrate q wird somit aus

$$q = \frac{100 \text{ hPa}}{1000 \text{ hPa}} \frac{1}{A} \frac{d(p \cdot V)}{dt} = \frac{1}{10} \frac{1}{A} \dot{N} k_B T, \quad (4.5)$$

bestimmt. Da die Messfläche deutlich kleiner ist als die Halbzelle (ungefähr 25 cm^2), kann die Helium-Leckrate orts aufgelöst an verschiedenen Stellen gemessen werden. Die Helium-Leckrate der gesamten Halbzelle entspricht dem Mittelwert der einzelnen Messungen, die Unsicherheit wird aus der Standardabweichung berechnet. Die Helium-Leckraten an den einzelnen Stellen liegen meist in derselben Größenordnung wie der angegebene Mittelwert.

4.3.10 Einzelzellmessung

Die elektrochemische Leistung einer ALD beschichteten SOFC wird am Institut für Grundlagen der Elektrochemie (IEK-9) des Forschungszentrum Jülich bestimmt. Der Messaufbau und die Durchführung ist in [HS07] beschrieben. Die Spannung der SOFC wird in Abhängigkeit von der ansteigenden Stromdichte (Strom-Spannungs-Kennlinie) für Temperaturen von $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ usw. bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen und der flächenspezifische Widerstand der SOFC kann aus der Steigung der Kennlinie bei $0,7 \text{ V}$ berechnet werden.

5 Modellierung der Atomlagenabscheidung

Das Ziel der Modellierung ist eine theoretische Beschreibung des ALD Prozesses, um das räumliche Profil der Beschichtung und damit die Dicke der abgeschiedenen Schicht innerhalb eines porösen Substrats vorherzusagen, abhängig von äußeren Parametern wie der Precursor-Einlasszeit, den Eigenschaften des verwendeten Precursors (z. B. Dampfdruck, Größe und Masse) und der Mikrostruktur des Substrats. Ein Teil der folgenden Berechnungen und Ergebnisse wurde auch in [KMM 15] veröffentlicht.

5.1 Mikrostruktur der porösen Substrate

Die Porosität, die Porenradienverteilung und der mittlere Porenradius eines porösen, foliengegossenen Ni/8YSZ Substrats werden mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Wie in Abbildung 5.1 oben zu sehen, wird der größte Anteil der offenen Porosität von $(35,9 \pm 1,8)$ Vol.-% durch Poren mit einem Radius von ungefähr $0,1 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$ gebildet. Der mittlere (auf das Porenvolumen bezogene) Porenradius wird aus der Anpassung einer Gauß-Verteilung an den Differenzenquotienten der Porositätsverteilung berechnet (Abbildung 5.1 unten) und beträgt (381 ± 45) nm. Der mittlere Porenradius kann etwas größer sein als angegeben, da mittels Quecksilberporosimetrie bei nicht-zylindrischen Poren zu geringe Porengrößen gemessen werden können. Die Tortuosität τ des porösen, foliengegossenen Ni/8YSZ Substrats wird in [For12] mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie für verschiedene mittlere Porenradien bestimmt. Bei einem mittleren Porenradius von (381 ± 45) nm und einer Porosität von $(35,9 \pm 1,8)$ Vol.-% ergibt sich eine Tortuosität von $6,5 \pm 0,9$. Die Unsicherheit der Tortuosität wird in [For12] nicht angegeben und wird hier aus der Abhängigkeit der Tortuosität vom mittleren Porenradius und den Unsicherheiten der Porosität und des mittleren Porenradius abgeschätzt. Die spezifische Oberfläche des porösen, foliengegossenen Substrats wird durch BET-Messungen zu $(1,1 \pm 0,2) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ bestimmt. Dabei wird die Unsicherheit aus der Standardabweichung der Ergebnisse von sechs Messungen abgeschätzt. Das spezifische Porenvolumen des foliengegossenen Substrats wird aus dessen Volumen (äußere Länge \times Breite \times Dicke), Porosität und Masse berechnet und beträgt $(7 \pm 1) \times 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{g}}$.

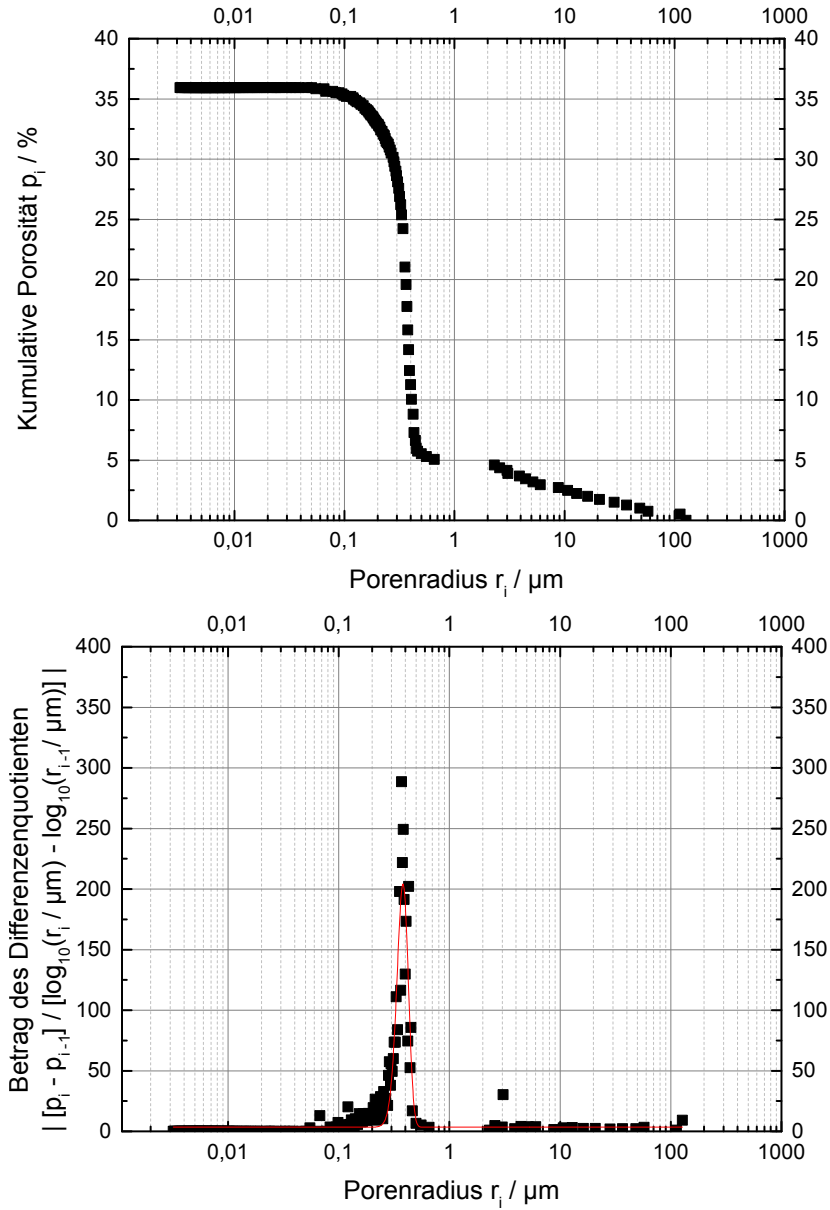


Abbildung 5.1: Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung der Porosität, der Porenradienverteilung und des mittleren Porenradius eines porösen, foliengegossenen Ni/8YSZ Substrats. Oben: Kumulative Porosität in Abhängigkeit vom Porenradius, unten: Differentielle Porenradienverteilung.

In [LAI09] wird mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie $\Psi := \text{Porosität}/\text{Tortuosität}$ eines warmgepressten Ni/8YSZ Substrats zu $\Psi = 0,13$ vermessen. Dabei wird gemäß [Sim99] ein mittlerer Porenradius von 600 nm für das 1 mm dicke, warmgepresste Ni/8YSZ Substrat angenommen. Bei einer Porosität von $(40,0 \pm 2,0)$ Vol.-% [Sim99] ergibt sich somit eine Tortuosität von $3,1 \pm 0,9$. Dabei wird angenommen, dass die Unsicherheit der Tortuosität des warmgepressten Substrats der Unsicherheit der Tortuosität des foliengegossenen Substrats entspricht. Analog zum foliengegossenen Substrat wird die spezifische Oberfläche des warmgepressten Substrats zu $(0,5 \pm 0,1) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und das spezifische Porenvolumen des warmgepressten Substrats zu $(11 \pm 1) \times 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{g}}$ gemessen. Das Verhältnis der spezifischen Porenvolumina der foliengegossenen und warmgepressten Substrate unterscheidet sich etwas von dem Verhältnis der Porositäten, da die Menge Nickel und 8YSZ bei den Substraten unterschiedlich ist [Ett08].

5.2 Modellbeschreibung und Annahmen

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, findet die ALD Beschichtung der porösen Ni/8YSZ Substrate in einem ALD Showerhead Reaktor statt. Der Transport des Precursors zum Substrat wird durch die Geometrie der Prozesskammer, den Gaseinlass und weitere Parameter bestimmt und kann je nach Reaktor Design sehr unterschiedlich sein. In dem hier vorgestellten Modell wird der Transport des Precursors zum Substrat nicht berücksichtigt, da dieser meist deutlich schneller ist als der Transport des Precursors innerhalb des porösen Substrats. Aufgrund des kontinuierlichen Einlassens und Abpumpens der Precursoren (I und V in Abbildung 4.2) existiert ein Precursorfluss über dem Substrat, sodass eine zeitlich konstante Konzentration der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats angenommen werden kann. In die Modellierung wird nur die Tiefe des Substrats einbezogen, da die Dicke des Substrats deutlich geringer ist als die laterale Ausdehnung und Randeffekte somit vernachlässigt werden können. Der Transport der Precursormoleküle innerhalb des Substrats wird als reine Diffusion beschrieben, ein möglicherweise vorhandener konvektiver Fluss wird vernachlässigt. Des Weiteren wird der Precursor als ideales Gas angenommen, da die Precursormoleküle untereinander nicht chemisch, sondern nur durch Stöße wechselwirken. Die Poren des Substrats werden nicht einzeln berücksichtigt, sondern die Mikrostruktur wird durch eine mittlere Porosität, mittlere Tortuosität und einen mittleren Porenradius beschrieben.

Die Charakterisierung des Precursortransports im Substrat kann durch die Knudsen-Zahl Kn ,

$$Kn := \frac{\lambda}{L}, \quad (5.1)$$

erfolgen [Hän04]. Dabei ist λ die mittlere freie Weglänge der Moleküle und L eine charakteristische Länge des Mediums, in dem der Transport stattfindet. Für die charakteristische Länge wird hier der Porendurchmesser verwendet, die mittlere freie Weglänge wird für ein ideales Gas durch

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p} \approx 44,9 \text{ } \mu\text{m} \quad (5.2)$$

berechnet [Atk06]. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, $T = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $p = 80 \text{ Pa}$ die Temperatur und der Druck des Gases und $d = 6,4 \text{ } \text{\AA}$ der Durchmesser der Gasmoleküle (hier TEMAZ). Die Temperatur des Precursors entspricht der Substrattemperatur während der Beschichtung (siehe Abschnitt 6.2.1) und der Druck des Gases entspricht dem Druck in der Prozesskammer (siehe Abschnitt 4.1). Der Durchmesser der Precursormoleküle wird aus [WTP 13] entnommen und wurde mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet. Aufgrund von

$$Kn_{\max} \approx \frac{44,9 \text{ } \mu\text{m}}{2 \cdot 0,1 \text{ } \mu\text{m}} = 224,5 \gg 1 \quad (5.3)$$

und

$$Kn_{\min} \approx \frac{44,9 \text{ } \mu\text{m}}{2 \cdot 5 \text{ } \mu\text{m}} = 4,49 > 1, \quad (5.4)$$

mit $0,1 \text{ } \mu\text{m}$ und $5 \text{ } \mu\text{m}$ als minimaler und maximaler Porenradius, stoßen die Precursormoleküle vorzugsweise nicht untereinander oder mit Argon Atomen, sondern mit den Porenwänden des Substrats und die Diffusion kann als reine Knudsen-Diffusion beschrieben werden. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K ist für ein poröses Medium mit Porosität ϵ und Tortuosität τ gegeben durch [Jac77]

$$D_K = \frac{\epsilon}{\tau} \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8k_B T_P}{\pi m_P}}. \quad (5.5)$$

Dabei ist r der Radius der Pore, T_P die Temperatur des Precursorgases und m_P die Masse der Precursormoleküle.

Eine Änderung des Porenradius aufgrund der Schichtabscheidung wird vernachlässigt, da die Dicke der abgeschiedenen Schicht mit ca. hundert Nanometer deutlich geringer ist als der mittlere Porenradius. Innerhalb des porösen Substrats reagieren die Precursormoleküle mit reaktiven Stellen ($\hat{=}$ funktionellen Gruppen) auf der Oberfläche der Poren und die Konzentration der Precursormoleküle in der Gasphase wird dadurch verringert.

Es wird angenommen, dass diese Reaktion einer Kinetik zweiter Ordnung folgt, da die Reaktion sowohl von der Konzentration der Precursormoleküle als auch von der Konzentration der reaktiven Stellen abhängt. Diese Adsorption der Precursormoleküle auf der Oberfläche wird als reine Chemisorption beschrieben, eine mögliche Physisorption, eine Desorption des Precursors und Oberflächendiffusion werden nicht berücksichtigt. Durch die Adsorption der Precursormoleküle ist die Konzentration der Precursormoleküle direkt über der Oberfläche geringer als in einem Volumenelement weit von der Oberfläche entfernt, sodass ein Konzentrationsgradient entsteht. Dieser Konzentrationsgradient wird nicht berücksichtigt. Somit ist die Adsorption unabhängig von der Porengeometrie und vom Abstand der Precursormoleküle zur Oberfläche. Des Weiteren wird angenommen, dass die reaktiven Stellen gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind, alle Stellen die gleiche Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion mit einem Precursormolekül haben (zufälliges Wachstum) und die Dichte der reaktiven Stellen ρ_{reaktiv} größer ist als die maximale Dichte der Precursormoleküle σ_P , die sich auf der Oberfläche absetzen können. In dieser Arbeit werden poröse Ni/8YSZ Substrate für die Innenbeschichtung verwendet und die Substrate haben somit zwei unterschiedliche Oberflächen. Es wird angenommen, dass die Verteilung, die Dichte und die Reaktionswahrscheinlichkeit der reaktiven Stellen auf beiden Oberflächen gleich ist, sodass ein möglicher Unterschied der beiden Oberflächen nicht berücksichtigt wird. Wie in Abschnitt 4.1 erwähnt, ist der TEMAZ-Druck während des TEMAZ-Einlasses mit 1,2 Pa deutlich geringer als der O₂-Druck von 80 Pa während des O₂-Einlasses. Da somit der TEMAZ-Einlass der limitierende Schritt für die Beschichtung ist, wird für die Modellierung angenommen, dass O₂ mit allen TEMAZ-Molekülen auf der Oberfläche des Substrats reagiert und ZrO₂ bildet. Die Nebenprodukte der Reaktion zwischen Precursor und reaktiver Stelle werden als chemisch inert angenommen und werden während des Evakuierens und Spülens vollständig aus dem Substrat und der Prozesskammer entfernt. Nach einem ALD Zyklus entspricht die Substratoberfläche auf der abgeschiedenen Schicht dem ursprünglichen Zustand.

5.3 Herleitung der Differentialgleichungen

Die Diffusionsgleichung für die Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x)$ ist durch das zweite Ficksche Gesetz gegeben [Atk06],

$$\frac{\partial c_P(t, x)}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 c_P(t, x)}{\partial x^2}. \quad (5.6)$$

Dabei ist t die Diffusionszeit (entspricht der Einlasszeit der Precursoren) und x die Position (Tiefe) innerhalb des porösen Substrats. Für eine Reaktion zweiter Ordnung ist die zeitliche Änderung der Konzentration der Precursormoleküle proportional zu der Konzentration der Precursormoleküle und der Konzentration der reaktiven Stellen auf der Oberfläche $c_O(t, x)$ mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k als Proportionalitätskonstante,

$$\frac{\partial c_P(t, x)}{\partial t} = -k \cdot c_P(t, x) \cdot c_O(t, x). \quad (5.7)$$

Das Minuszeichen berücksichtigt dabei die Verringerung der Konzentration der Precursormoleküle durch die Reaktion. Ein Precursormolekül kann auf der Oberfläche im Allgemeinen mit m , $m \in \mathbb{Q}^+$, reaktiven Stellen reagieren. Daher ist die zeitliche Änderung der Anzahl der reaktiven Stellen N_O gegeben durch m -mal die zeitliche Änderung der Anzahl der Precursormoleküle N_P ,

$$\frac{\partial N_O(t, x)}{\partial t} = m \cdot \frac{\partial N_P(t, x)}{\partial t}. \quad (5.8)$$

Die Konzentration der Precursormoleküle ist auf ein Volumen V_P bezogen, die Konzentration der reaktiven Stellen ist auf eine Fläche A_O bezogen,

$$\begin{aligned} c_P(t, x) &= \frac{N_P(t, x)}{V_P}, \\ c_O(t, x) &= \frac{N_O(t, x)}{A_O}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Das Verhältnis von A_O und V_P ist gleich dem Verhältnis aus aktiver Oberfläche des Mediums und Gasvolumen und wird definiert als γ ,

$$\frac{A_O}{V_P} =: \gamma. \quad (5.10)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration der reaktiven Stellen ist somit gemäß den Gleichungen 5.7 - 5.10 gegeben durch

$$\frac{\partial c_O(t, x)}{\partial t} = \frac{m}{\gamma} \frac{\partial c_P(t, x)}{\partial t} = -\frac{m}{\gamma} \cdot k \cdot c_P(t, x) \cdot c_O(t, x). \quad (5.11)$$

Zusammen mit der Diffusionsgleichung für die Konzentration der Precursormoleküle (Gleichung 5.6) ergeben sich zwei gekoppelte Reaktions-Diffusionsgleichungen,

$$\frac{\partial c_P(t, x)}{\partial t} = D_K \frac{\partial^2 c_P(t, x)}{\partial x^2} - k \cdot c_P(t, x) \cdot c_O(t, x), \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial c_O(t, x)}{\partial t} = -\frac{m}{\gamma} \cdot k \cdot c_P(t, x) \cdot c_O(t, x). \quad (5.13)$$

Der Anteil reaktiver Stellen auf der Oberfläche $\Theta(t, x)$ kann durch

$$\Theta(t, x) := \frac{c_O(t, x)}{c_O(t = 0, x)} \quad (5.14)$$

definiert werden, mit $c_O(t = 0, x)$ als Konzentration der reaktiven Stellen auf der Oberfläche, bevor der ALD Prozess gestartet wird. Der Grad der Bedeckung der Oberfläche ist dann durch $1 - \Theta(t, x)$ gegeben.

Jedes Precursormolekül, das mit reaktiven Stellen auf der Oberfläche reagiert, verringert den Anteil reaktiver Stellen. Die Änderung des Anteils reaktiver Stellen ist dabei proportional zur Anzahl Precursormoleküle die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit mit reaktiven Stellen reagieren ι_P , normiert auf die maximale Dichte der Precursormoleküle σ_P , die sich auf der Oberfläche absetzen können, und proportional zum Anteil reaktiver Stellen selbst [Zil09],

$$\frac{\partial \Theta(t, x)}{\partial t} = -\frac{\iota_P}{\sigma_P} \cdot \Theta(t, x). \quad (5.15)$$

Die Anzahl Precursormoleküle, die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit mit reaktiven Stellen reagieren, kann aus der Flächenstoßrate j_P und der Reaktionswahrscheinlichkeit s berechnet werden,

$$\iota_P = j_P \cdot s. \quad (5.16)$$

Gemäß kinetischer Gastheorie ist j_P gegeben durch [Atk06]

$$j_P = \frac{P_P}{\sqrt{2\pi m_P k_B T_P}} = c_P(t, x) \cdot \sqrt{\frac{k_B T_P}{2\pi m_P}}, \quad (5.17)$$

mit P_P , m_P und T_P als Druck, Masse bzw. Temperatur des Precursors. Setzt man die Gleichungen 5.17 und 5.16 in Gleichung 5.15 ein und vergleicht diese mit den Gleichungen 5.13 und 5.14, ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zu

$$k = \frac{\gamma}{m} \frac{1}{\sigma_P} \sqrt{\frac{k_B T_P}{2\pi m_P}} \cdot s. \quad (5.18)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit s wird in der Literatur [RBE10] ein Boltzmann-Faktor angenommen, sodass s von der Temperatur des Substrats abhängt. In dieser Arbeit wird während der Abscheidung von ZrO_2 mit den Precursoren TEMAZ und O_2 eine konstante Substrattemperatur von $(200 \pm 1)^\circ\text{C}$ verwendet (siehe Abschnitt 6.2.1), sodass die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt werden muss und s ein konstanter Parameter ist.

Die maximale Dichte der Precursormoleküle σ_P , die sich auf der Oberfläche absetzen können, kann mittels Dichtefunktionaltheorie aus der Größe der Precursormoleküle berechnet werden [WTP 13]. Ein Precursormolekül besteht meist aus einem metallischen Zentralatom (M) und organischen Liganden (L). In Abbildung 5.2 sind die Precursormoleküle auf der Oberfläche des Substrats schematisch dargestellt. Die Liganden der Precursormoleküle können reaktive Stellen abschirmen, sodass diese nicht mit Precursormolekülen in der Gasphase reagieren können, und die maximale Dichte der Precursormoleküle ist geringer als die Dichte der reaktiven Stellen ρ_{reaktiv} .

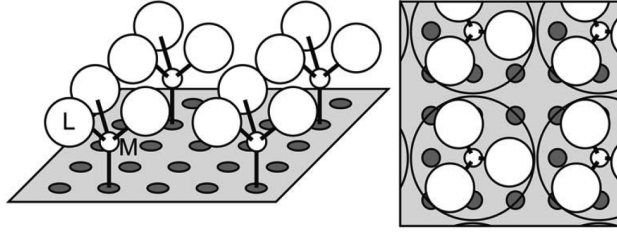


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der sterischen Hinderung durch große Liganden. Links: Seitenansicht, rechts: Aufsicht. Die maximale Dichte der Precursormoleküle ist geringer als die Dichte der reaktiven Stellen, da die Liganden (L) des Zentralatoms (M) reaktive Stellen abschirmen können. Nachdruck mit Genehmigung aus [Puu05]. Recht auf Vervielfältigung/Copyright 2005 AIP Publishing LLC.

Die Konzentration (Dichte) der (verfügbaren) reaktiven Stellen auf der Oberfläche $c_O(t = 0, x)$, bevor der ALD Prozess gestartet wird, ist gegeben durch

$$c_O(t = 0, x) = m \cdot \sigma_P, \quad (5.19)$$

da nur reaktive Stellen berücksichtigt werden dürfen, die mit Precursormolekülen reagieren können, und nicht solche, die durch Liganden der Precursormoleküle abgeschirmt sein werden. In Tabelle 5.1 sind die mikrostrukturellen Parameter der porösen Ni/8YSZ Substrate aufgelistet. Für die Modellierung müssen diese Parameter für jedes zu beschichtende poröse Substrat gemessen werden. Die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Parameter beziehen sich auf den für die Beschichtung limitierenden Precursor, hier TEMAZ. Wie in Abschnitt 5.2 erwähnt, entspricht die Temperatur des Precursors der Substrattemperatur während der Beschichtung, da die Precursormoleküle im porösen Substrat diffundieren. Die Konzentration der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats $c_P(t, x = 0)$ ist durch den Dampfdruck des Precursors innerhalb des Bubblers gegeben (1,2 Pa TEMAZ Dampfdruck [MNC 09] bei einer Bubblertemperatur von 30 °C),

falls das Trägergas (Argon) mit TEMAZ gesättigt ist. Da allerdings der Sättigungsgrad des Precursordampfes im Trägergas nicht bekannt ist, kann der Dampfdruck als obere Grenze für die Konzentration der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats angesehen werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeit s ist a priori unbekannt und wird durch eine Anpassung des berechneten Beschichtungsprofils an experimentelle Daten bestimmt (siehe Abschnitt 6.3.2). Die Unsicherheit der Reaktionswahrscheinlichkeit stellt dabei obere und untere Grenzen dar, bei denen die Anpassung noch ausreichend gut mit dem Experiment übereinstimmt.

Tabelle 5.1: Gemessene mikrostrukturelle Parameter des foliengegossenen und des warmgepressten Ni/8YSZ Substrats.

Parameter	foliengegossenes Substrat	warmgepresstes Substrat
Porosität ϵ	$(35,9 \pm 1,8)$ Vol.-%	$(40,0 \pm 2,0)$ Vol.-% [Sim99]
Tortuosität τ	$6,5 \pm 0,9$ [For12]	$3,1 \pm 0,9$ [LAI09]
mittlere Porenradius r	(381 ± 45) nm	(600 ± 100) nm [Sim99]
spezifische BET-Oberfläche A_O	$(1,1 \pm 0,2) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$(0,5 \pm 0,1) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
spezifisches Porenvolumen V_P	$(7 \pm 1) \times 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{g}}$	$(11 \pm 1) \times 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{g}}$

Tabelle 5.2: Parameter des Precursors TEMAZ.

Parameter	Wert
Temperatur des Precursors T_P	$(200 \pm 1) ^\circ\text{C}$
Masse eines Precursormoleküls m_P	$(323,63 \pm 0,01)$ u
maximale Dichte der Precursormoleküle auf der Oberfläche σ_P	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2}$ [WTP 13]
Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x = 0)$	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{20} \frac{1}{\text{m}^3}$ [MNC 09]
Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x = 0)$ (Anpassung an das Experiment, Abschnitt 6.3.2)	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{20} \frac{1}{\text{m}^3}$
Reaktionswahrscheinlichkeit s	$(2 \pm 1) \times 10^{-4}$

5.4 Lösung und Normierung der Differentialgleichungen

Die Differentialgleichungen 5.12 und 5.13 werden mit dem Befehl „pdsolve“ des Computeralgebrasystems „Maple17“ mit Hilfe der Methode der finiten Differenzen [KC91] numerisch gelöst. Die Tiefe des porösen Mediums x ist für foliengegossene Substrate auf das Intervall $[0, 500 \text{ } \mu\text{m}]$ und für warmgepresste Substrate auf das Intervall $[0, 1000 \text{ } \mu\text{m}]$ beschränkt, da dies die typischen Dicken der Substrate sind. Zum Zeitpunkt $t = 0$ befinden sich alle Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats bei $x = 0$ und die Konzentration der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats ist zeitlich konstant. Bei $x = 500 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. bei $x = 1000 \text{ } \mu\text{m}$ verhindert eine Wand (Heizplatte der Prozesskammer oder Elektrolyt bei einer Halbzelle) eine weitere Diffusion. Das bedeutet, dass die räumliche Ableitung der Konzentration der Precursormoleküle an diesem Ort null sein muss. Für foliengegossene Substrate können die Anfangs- und Randbedingungen durch

$$c_P(t, x = 0) = (2,9 \pm 0,3) \times 10^{20} \frac{1}{\text{m}^3}, \quad \forall t \geq 0, \quad (5.20)$$

$$c_P(t = 0, x) = 0, \quad \forall x \in]0, 500 \text{ } \mu\text{m}], \quad (5.21)$$

$$\left. \frac{\partial c_P(t, x)}{\partial x} \right|_{x=500 \text{ } \mu\text{m}} = 0, \quad \forall t \geq 0, \quad (5.22)$$

$$c_O(t = 0, x) = m \cdot \sigma_P, \quad \forall x \in [0, 500 \text{ } \mu\text{m}], \quad (5.23)$$

zusammengefasst werden. In Abbildung 5.3 ist der Bedeckungsgrad $1 - \Theta(t, x)$ nach TEMAZ-Einlass und vor O_2 -Einlass für verschiedene Konzentrationen der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats (links) und verschiedene Reaktionswahrscheinlichkeiten (rechts) dargestellt, da diese Parameter nicht bekannt sind (s) oder nur eine obere Grenze angegeben werden kann ($c_P(t, x = 0)$). Für die Berechnung der Profile werden die mikrostrukturellen Parameter des foliengegossenen Ni/8YSZ Substrats verwendet.

Wie in der linken Abbildung zu sehen, wird das poröse Substrat für höhere Konzentrationen der Precursormoleküle tiefer beschichtet. Aufgrund der Reaktion der gasförmigen Precursormoleküle mit der Oberfläche werden die Precursormoleküle aus der Gasphase entfernt und die Konzentration nimmt ab. Weitere Precursormoleküle müssen zu dieser Stelle diffundieren, um den Konzentrationsgradienten auszugleichen. Für höhere Konzentrationen der Precursormoleküle wird die Oberfläche schneller abgesättigt und das Substrat wird bei gleicher Einlasszeit tiefer beschichtet. Abbildung 5.3 (rechts)

zeigt, dass sich das Beschichtungsprofil für hohe Reaktionswahrscheinlichkeiten einer Stufenfunktion annähert und für geringe Reaktionswahrscheinlichkeiten flacher wird. Im Fall hoher Reaktionswahrscheinlichkeiten ist die Reaktion des Precursors deutlich schneller als die Diffusion und alle Precursormoleküle reagieren bis zur Absättigung der Oberfläche, bevor sie weiter in das poröse Substrat diffundieren. Für eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit diffundieren die Precursormoleküle an reaktiven Stellen vorbei und reagieren mit der Oberfläche erst an einer Stelle tiefer im Substrat.

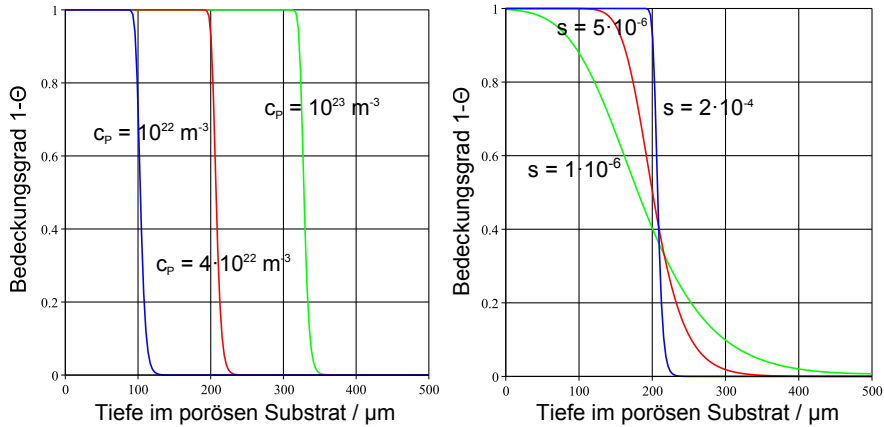


Abbildung 5.3: Links: Bedeckungsgrad $1 - \Theta(t, x)$ für verschiedene Konzentrationen der Precursormoleküle (TEMAZ) außerhalb des porösen Substrats $c_p(t, x = 0)$ und einer konstanten Reaktionswahrscheinlichkeit s von 2×10^{-4} . Rechts: Bedeckungsgrad $1 - \Theta(t, x)$ für verschiedene Reaktionswahrscheinlichkeiten s und einer konstanten Konzentration der Precursormoleküle (TEMAZ) außerhalb des porösen Substrats $c_p(t, x = 0)$ von $4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Die TEMAZ-Einlasszeit beträgt jeweils 10 s. Die hohen Konzentrationen der Precursormoleküle wurden zur Verdeutlichung des Einflusses der Konzentration gewählt.

Die beiden Differentialgleichungen 5.12 und 5.13 können normiert werden, indem neben einer normierten Konzentration von Precursormolekülen $\rho := \frac{c_p(t, x)}{c_p(t, x=0)}$ und einer normierten Konzentration von reaktiven Stellen Θ zusätzlich ein normierter Ort

$$\tilde{x} := \frac{x}{L}, \quad (5.24)$$

mit L = Dicke des Substrats, und eine normierte Zeit

$$\tau_t := \frac{t \cdot D_K}{L^2}, \quad (5.25)$$

eingeführt werden [YGE12]. Die dimensionslosen Differentialgleichungen lauten dann

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau_t} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial \tilde{x}^2} - \underbrace{\frac{L^2}{D_K} \cdot k \cdot c_O(t=0, x)}_{= \text{DaII}} \cdot \rho \cdot \Theta, \quad (5.26)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau_t} = - \underbrace{\frac{L^2}{D_K} \cdot \frac{m}{\gamma} \cdot k \cdot c_P(t, x=0)}_{= \text{DaII} \cdot m \frac{N_P(t, x=0)}{N_O(t=0, x)}} \cdot \rho \cdot \Theta. \quad (5.27)$$

Darin ist DaII die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung, welche das Verhältnis von typischer Diffusionszeit t_{Diff} ,

$$t_{\text{Diff}} = \frac{L^2}{D_K}, \quad (5.28)$$

zu typischer Reaktionszeit t_{Reak} ,

$$t_{\text{Reak}} = \frac{1}{k \cdot c_O(t=0, x)} \quad (5.29)$$

angibt. Für $\text{DaII} = \frac{t_{\text{Diff}}}{t_{\text{Reak}}} \gg 1$ ist die Reaktion der Precursormoleküle mit der Oberfläche deutlich schneller als die Diffusion der Precursormoleküle im porösen Substrat und das Beschichtungsprofil nähert sich einer Stufenfunktion an. Dieser Fall liegt sowohl bei dem foliengegossenen Substrat ($\text{DaII} \approx 1,4 \times 10^4$) als auch bei dem warmgepressten Substrat ($\text{DaII} \approx 0,4 \times 10^4$) vor.

5.5 Berechnung der Schichtdicke aus dem Bedeckungsgrad

Nach TEMAZ wird Sauerstoff als zweiter Precursor in die Prozesskammer eingelassen. Die Sauerstoffmoleküle reagieren mit den Liganden der Precursormoleküle auf der Oberfläche und die Liganden gehen in die Gasphase über. Auf der Oberfläche verbleiben die Zentralatome mit zwei zusätzlichen Hydroxygruppen als neue Liganden. Es wird angenommen, dass alle Precursormoleküle auf der Oberfläche mit Sauerstoff reagieren und ZrO_2 bilden. Die vorher abgeschirmten reaktiven Stellen sind dann wieder verfügbar und der Bedeckungsgrad $1 - \Theta(t, x)$ ist um den Faktor $\sigma_P / \rho_{\text{reaktiv}}$ kleiner, mit ρ_{reaktiv} als Dichte der reaktiven Stellen, wenn keine Stellen abgeschirmt sind.

Für würfelförmige Zirkoniumdioxid-Moleküle lassen sich die (flächenbezogene) Dichte der reaktiven Stellen ρ_{reaktiv} und die Dicke einer abgeschiedenen Monolage Zirkoniumdioxid $d_{\text{ML-ZrO}_2}$ aus der (volumenbezogenen) Dichte der abgeschiedenen ZrO_2 Schicht ρ_{ZrO_2} berechnen,

$$\rho_{\text{reaktiv}} = (\rho_{\text{ZrO}_2})^{\frac{2}{3}}, \quad (5.30)$$

$$d_{\text{ML-ZrO}_2} = (\rho_{\text{ZrO}_2})^{-\frac{1}{3}}. \quad (5.31)$$

Die Dicke der im ALD Prozess abgeschiedenen ZrO_2 Schicht d_{ZrO_2} ergibt sich somit aus

$$\begin{aligned} d_{\text{ZrO}_2} &= \underbrace{[1 - \Theta(t, x)] \cdot \frac{\sigma_{\text{P}}}{\rho_{\text{reaktiv}}}}_{\text{Bedeckungsgrad nach O}_2\text{-Einlass}} \cdot d_{\text{ML-ZrO}_2} \cdot \text{Anzahl Zyklen} \\ &= [1 - \Theta(t, x)] \cdot \frac{\sigma_{\text{P}}}{\rho_{\text{ZrO}_2}} \cdot \text{Anzahl Zyklen}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Der Faktor $\sigma_{\text{P}}/\rho_{\text{ZrO}_2}$ ist äquivalent zum Wachstum pro Zyklus (GPC) der Schicht und kann experimentell bestimmt werden oder berechnet werden, wenn die Dichte der abgeschiedenen ZrO_2 Schicht ρ_{ZrO_2} bekannt ist. Für eine Abschätzung des Wachstums pro Zyklus von ZrO_2 kann die Dichte von monoklinem Zirkoniumdioxid ($5,68 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [Lid06]) verwendet werden. Mit der molaren Masse von ZrO_2 , $M_{\text{ZrO}_2} = 123,223 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ [Lid06], und der Avogadro-Konstanten N_{A} ergibt sich ρ_{ZrO_2} zu

$$\rho_{\text{ZrO}_2} = \frac{5,68 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{M_{\text{ZrO}_2}} \cdot N_{\text{A}} \approx 2,78 \times 10^{28} \frac{1}{\text{m}^3} \quad (5.33)$$

und das Wachstum pro Zyklus (GPC) zu

$$\text{GPC} = \frac{\sigma_{\text{P}}}{\rho_{\text{ZrO}_2}} \approx 1,04 \text{ \AA}. \quad (5.34)$$

Dieses theoretisch berechnete Schichtwachstum passt gut zum gemessenem GPC von $(0,93 \pm 0,02) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ aus Abschnitt 6.2.2. Ein Vergleich zwischen den berechneten Schichtdicken innerhalb der porösen Substrate und experimentellen Werten ist in Abschnitt 6.3.2 zu finden.

5.6 Analytische Formel zur Abschätzung der Beschichtungstiefe

Die Beschichtungstiefe wird definiert als die Position im porösen Substrat an der die Dicke der abgeschiedenen Schicht auf die Hälfte der Schichtdicke bei $x = 0$ abgefallen ist. Aus Berechnungen der Beschichtungstiefe $x(t)$ mit Hilfe des ALD Modells ergeben sich für $\frac{c_{\text{P}}(t, x=0)}{\sigma_{\text{P}} \cdot \gamma} < 1$ und einer konstanten Reaktionswahrscheinlichkeit folgende Abhängigkeiten von den Parametern Knudsen-Diffusionskoeffizient D_{K} , Einlasszeit t , Konzentrationen der Precursormoleküle $c_{\text{P}}(t, x = 0)$, maximale Dichte der Precursormoleküle σ_{P} , die sich auf der Oberfläche absetzen können, und dem Verhältnis aus

aktiver Oberfläche des Mediums und Gasvolumen γ ,

$$x(t) = \kappa \cdot \sqrt{\frac{D_K \cdot t \cdot c_P(t, x = 0)}{\sigma_P \cdot \gamma}}. \quad (5.35)$$

Der Proportionalitätsfaktor κ ist dimensionslos und wird aus Vergleichen des ALD Modells mit Gleichung 5.35 zu ca. 1,4 bestimmt. Da $1,4 \approx \sqrt{2}$, wird folgende Gleichung zur Berechnung der Beschichtungstiefe angenommen,

$$x(t) = \sqrt{2 \cdot \underbrace{\frac{D_K \cdot c_P(t, x = 0)}{\sigma_P \cdot \gamma}}_{=: D_{\text{effektiv}}} \cdot t}, \quad (5.36)$$

mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{effektiv}} = \frac{D_K \cdot c_P(t, x = 0)}{\sigma_P \cdot \gamma} = D_K \frac{m N_P^0}{N_O^0}, \quad (5.37)$$

$$\approx 6 \times 10^{-6} D_K \quad (5.38)$$

für ein foliengegossenes Substrat und

$$\approx 21 \times 10^{-6} D_K \quad (5.39)$$

für ein warmgepresstes Substrat. Somit wird für ein foliengegossenes Substrat eine Einlasszeit von $t \approx 5,5$ Stunden benötigt, um das 500 μm dicke Substrat vollständig mit einer Monolage TEMAZ zu beschichten. Die vollständige Beschichtung des Substrats mit einer 100 nm dicken ZrO_2 Schicht ist experimentell also nicht realisierbar.

Für eine Maximierung der Beschichtungstiefe müssen die Parameter D_K , $c_P(t, x = 0)$ und t maximiert und die Parameter σ_P und γ minimiert werden. Das Verhältnis aus aktiver Oberfläche des Mediums und Gasvolumen γ hängt von der Mikrostruktur des Mediums ab und kann für ein gegebenes poröses Substrat nicht beeinflusst werden. Die maximale Dichte der Precursormoleküle auf der Oberfläche σ_P wird durch die Größe des Precursors bestimmt und ist für jeden Precursor ein fester Wert. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K hängt von der Mikrostruktur des Mediums, der Masse des Precursors und der Beschichtungstemperatur ab. Da die Beschichtungstemperatur nur in einem kleinen Bereich innerhalb des ALD Fensters geändert werden kann, würde dies zu keiner großen Erhöhung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten führen. Die Beschichtungstiefe kann somit nur durch eine erhöhte Einlasszeit t und eine erhöhte Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x = 0)$ maximiert werden.

Die Konzentration der Precursormoleküle kann durch eine höhere Bubblertemperatur

und somit einen größeren Precursordampfdruck oder durch das Verwenden eines anderen Precursors mit einem deutlich größeren Dampfdruck erhöht werden. Sollte es möglich sein, einen Druckgradienten an das poröse Substrat anzulegen, könnte ein Fluss von Precursormolekülen durch das Substrat entstehen. Dies würde wahrscheinlich zu einer deutlich schnelleren Beschichtung führen.

5.7 Berechnung der Unsicherheiten des Beschichtungsprofils

Die Vorhersage einer Theorie muss objektiv mit experimentellen Werten verglichen werden, um die Theorie zu bestätigen. Dazu ist es notwendig, die Unsicherheiten der Messungen und der theoretischen Vorhersage zu berechnen oder zumindest abzuschätzen. Für das ALD Modell müssen somit die Unsicherheit der gemessenen ZrO_2 Schichtdicken und die Unsicherheit des vorhergesagten Beschichtungsprofils bestimmt werden.

Die ZrO_2 Schichtdicken können in Sekundärelektronen-REM-Aufnahmen von Bruchflächen recht genau auf ungefähr ± 5 nm und die Tiefe im porösen Substrat auf ungefähr $\pm 0,3$ μm gemessen werden (vergleiche Abbildung 6.14). Wie in Abbildung 6.16 zu sehen, ist die Streuung der Messwerte (aufgrund von lokal unterschiedlichen Porositäten, Tortuositäten und Porenradien) größer als die Messunsicherheiten und die Streuung der Messwerte kann als Unsicherheit des gemessenen Beschichtungsprofils angesehen werden.

Die Unsicherheit des theoretischen Beschichtungsprofils lässt sich aus den Unsicherheiten der verwendeten Parameter (Tabellen 5.1 und 5.2) und aus Gleichung 5.36 abschätzen. Gemäß den Gleichungen 5.5, 5.10 und 5.36 führen bei den Parametern ϵ , r , T_P , V_P und $c_P(t, x = 0)$ die oberen Unsicherheitsgrenzen und bei den Parametern τ , m_P , σ_P und A_O die unteren Unsicherheitsgrenzen zu einer maximalen Beschichtungstiefe. Für die Berechnung der maximalen und minimalen Beschichtungstiefe werden die entsprechenden oberen und unteren Unsicherheitsgrenzen der Parameter verwendet und die beiden Differentialgleichungen 5.12 und 5.13 gelöst. Die Unsicherheit der Steigung des Beschichtungsprofils (Stufenfunktion oder flaches Profil) ist gleich der Unsicherheit der Reaktionswahrscheinlichkeit s .

Wenn die Unsicherheiten verschiedener Parameter die Unsicherheit einer aus den Parametern berechneten Größe beeinflussen, wird üblicherweise das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz für die Berechnung der Unsicherheit der Größe verwendet. Für die Berechnung der Unsicherheiten des theoretischen Beschichtungsprofils wird hier nicht das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz, sondern die oberen und untere Unsicherheits-

grenzen der Parameter genutzt, da für die Berechnung des Beschichtungsprofils keine analytische Gleichung existiert, sondern die beiden Differentialgleichungen 5.12 und 5.13 gelöst werden müssen. Die Unsicherheiten des theoretischen Beschichtungsprofils können somit als obere und untere Grenze der Unsicherheiten angesehen werden.

6 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

6.1 Reoxidation von Halbzellen ohne ALD Schutzschicht

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, führt die Reoxidation des Nickels im Substrat einer anodengestützten SOFC zu einer lateralen Dehnung des Substrats und somit zu Rissen im 8YSZ Elektrolyt. Durch die Rissbildung kann der Elektrolyt die Reaktionen an Kathode und Anode nicht länger voneinander trennen und die elektrochemische Leistung der Zelle sinkt. Diese Rissbildung wird experimentell reproduziert, bevor die innere Oberfläche der Poren des porösen Ni/8YSZ Substrats mittels ALD beschichtet und die Schutzwirkung der Beschichtung in Reoxidationsexperimenten untersucht wird. Zusätzlich werden neue Phänomene wie das Schließen der Risse nach Re-Reduktion und eine erhöhte Reoxidationsstabilität eines 1 μm dicken Elektrolyten vorgestellt.

6.1.1 Rissbildung in 10 μm dicken Elektrolyten

Nach der Herstellung einer Halbzelle (Substrat, Anode und Elektrolyt) wird diese reduziert und anschließend bei einer Temperatur von 800 °C für 15 Minuten in Luft reoxidiert (siehe Abschnitt 4.2 für Details). Das Substrat ist 500 μm dick und wird mittels Folien gießen hergestellt, die Anode und der Elektrolyt sind 7 μm bzw. 10 μm dick und werden mittels Siebdrucken auf das Substrat aufgebracht. Die Oberfläche und ein Querschliff des Elektrolyten werden mittels REM, mit einem Stereomikroskop und mit einem konfokalen Lasermikroskop auf Risse untersucht. Das Substrat der Halbzelle befindet sich dabei im reoxidierten Zustand. Mit dem konfokalen Lasermikroskop kann dieselbe Stelle der Probenoberfläche in verschiedenen Zuständen des Substrats (oxidierten Ausgangszustand, nach erstmaliger Reduktion, reoxidiert, re-reduziert usw.) untersucht werden. Nach erstmaliger Reduktion des Substrats werden mit dem konfokalen Lasermikroskop keine Risse im Elektrolyt gefunden. In Abbildung 6.1 ist der Elektrolyt (Oberfläche und Querschliff) nach Reoxidation dargestellt.

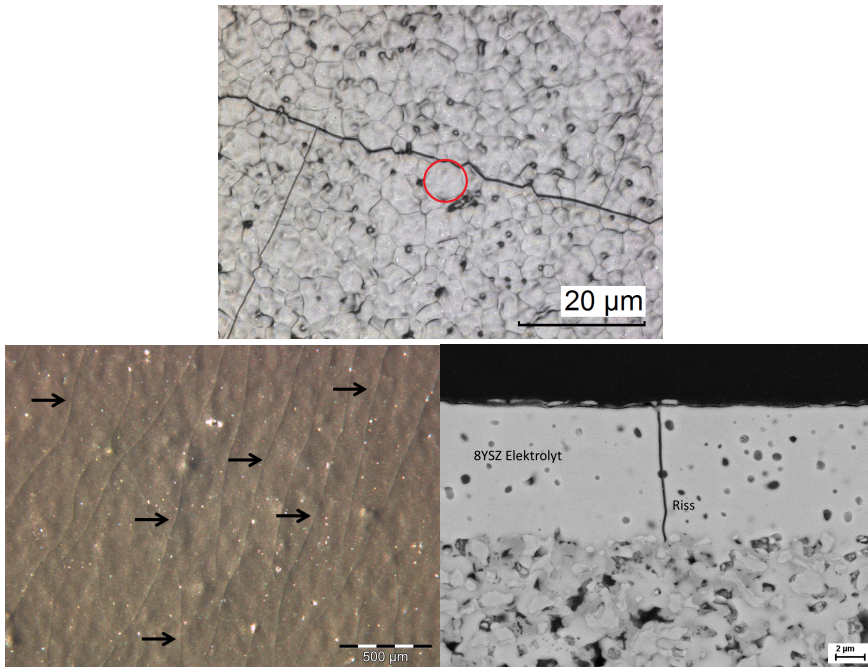


Abbildung 6.1: Oberfläche und Querschliff des Elektrolyten einer Halbzelle nach Reoxidation des Substrats. Sowohl mit dem konfokalen Lasermikroskop (oben), als auch mit dem Stereo-Mikroskop (unten links) und in der Rückstreuelektronen-REM-Aufnahme eines Querschliffs (unten rechts) sind Risse im Elektrolyt erkennbar.

Wie in der Rückstreuelektronen-REM-Aufnahme und im konfokalen Lasermikroskop zu sehen, haben sich durch die Reoxidation und die damit verbundene laterale Dehnung des Substrats Risse im Elektrolyt gebildet. Auch im Stereo-Mikroskop sind die Risse trotz der geringen Vergrößerung sichtbar. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus [Ett08] überein und wird dort mit einem Schattenwurf durch den Riss bei streifend einfallendem Licht erklärt.

Nach der Reoxidation wird das Substrat wieder reduziert (Re-Reduktion) und der Elektrolyt wird erneut auf Risse untersucht. In Abbildung 6.2 ist links nach Re-Reduktion des Substrats dieselbe Stelle des Elektrolyten wie in Abbildung 6.1 oben nach Reoxidation dargestellt. Das identische Korn ist in beiden Aufnahmen zur Verdeutlichung mit einem roten Kreis markiert. Wie zu sehen, sind die erwähnten Risse nach der Re-Reduktion nicht mehr erkennbar und die Oberfläche des Elektrolyten sieht aus wie nach erstmaliger Reduktion der Halbzelle ohne Redoxzyklus. Auch in Rückstreuelektronen-

REM-Aufnahmen eines Querschliffs einer re-reduzierten Halbzelle können keine Risse gefunden werden. An einer Stelle im Querschliff sind dunkle Linien im Elektrolyt zu sehen, welche auf geschlossene Risse hinweisen könnten (siehe Abbildung 6.2 rechts). Die Risse können bei Reduktion geschlossen werden, indem das Substrat bei der Reduktion auf die ursprüngliche Größe schrumpft und die beiden, vom Riss getrennten, Elektrolytteile genau ineinander passen. Nach sechs Redoxzyklen werden auch im re-reduzierten Zustand des Substrats vereinzelt Risse im Elektrolyt gefunden. Der 10 μm dicke, siebgedruckte Elektrolyt ist also nicht stabil gegenüber Reoxidation, obwohl Risse beim Re-Reduzieren meist wieder geschlossen werden.

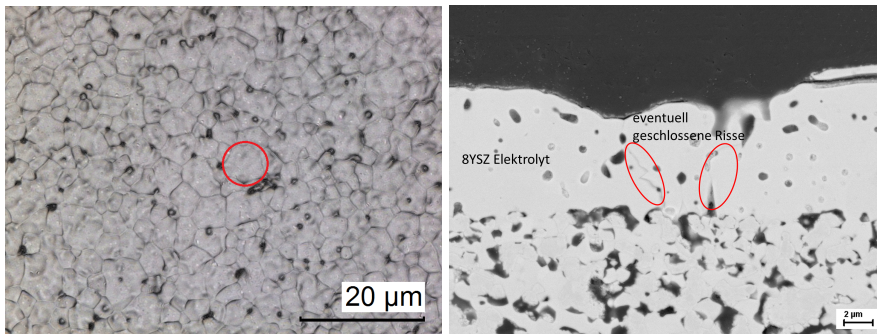


Abbildung 6.2: Oberfläche und Querschliff des Elektrolyten einer Halbzelle nach Re-Reduktion des Substrats. Links ist nach Re-Reduktion des Substrats dieselbe Stelle des Elektrolyten wie in Abbildung 6.1 oben nach Reoxidation dargestellt.

In der Literatur [CLK96] wird teilweise die OCV einer SOFC in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen gemessen, um eine Rissbildung im Elektrolyt zu untersuchen. Die OCV hängt von dem Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke an Kathode und Anode ab (siehe Gleichung 2.3) und wird geringer, je höher die Leckrate der Zelle (des Elektrolyten) ist. Die Leckrate der Zelle steigt mit der Anzahl und Größe der Risse im Elektrolyt an, da der Elektrolyt bei der Anwesenheit von Rissen nicht mehr gasdicht ist. In Abbildung 6.3 sind die Leckraten einer Halbzelle für Luft und Helium in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen dargestellt. Die Leckraten werden im re-reduzierten Zustand des Substrats (Betriebszustand der SOFC) gemessen, da bei einem reoxidierten Substrat die größeren NiO Körner den Gasfluss behindern und die Leckrate verfälschen. Die Luft- und Helium-Leckraten zeigen für die vermessene Zelle in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen dasselbe Verhalten. Die Leckraten steigen nach dem ersten Redoxzyklus sehr wenig an und bleiben dann bis zum sechsten Redoxzyklus innerhalb

der Unsicherheiten konstant. Da sich die Leckraten in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen fast nicht erhöhen, kann gefolgert werden, dass die Risse bei Reduktion soweit gasdicht geschlossen werden, dass verbleibende, kleine Defekte die Leckrate nicht maßgeblich beeinflussen. Falls die OCV einer Vollzelle nicht deutlich empfindlicher auf die Existenz von Rissen reagiert als die Leckrate einer Halbzelle, wird sich die OCV nach dem Redoxzyklus nicht ändern, wenn sich die Leckrate nicht ändert. In diesem Fall ist die OCV einer SOFC zur Untersuchung einer reoxidationsbedingten Rissbildung im Elektrolyt nicht geeignet. Bei Rissen in der Nähe des Gasauslasses wird zusätzlich das durch den Riss diffundierende Gas sofort aus der Brennstoffzelle herausgespült, sodass sich die Sauerstoffpartialdrücke an Kathode und Anode und damit die OCV trotz der Risse nicht ändern.

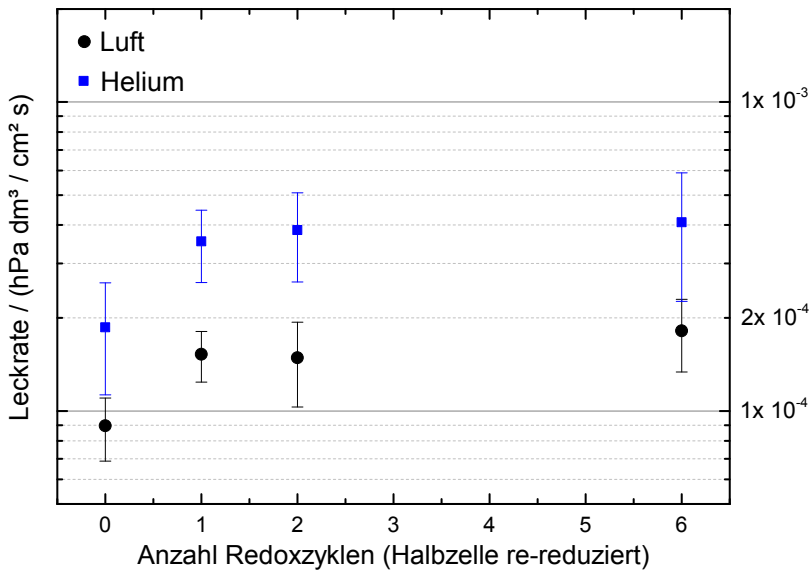


Abbildung 6.3: Leckraten einer Halbzelle für Luft und Helium in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen. Die Leckraten erhöhen sich in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen nur geringfügig.

6.1.2 Erhöhte Reoxidationsstabilität 1 μm dicker Elektrolyten

Neben Halbzellen mit einem gebräuchlichen, 10 μm dicken, über Siebdruck hergestellten Elektrolyt, werden auch Halbzellen mit einem 1 μm dicken, über eine Sol-Gel-Beschichtung hergestellten Elektrolyt bei 800 °C für 15 Minuten in Luft reoxidiert, um

Unterschiede in der Reoxidationsstabilität festzustellen. Das Substrat und die Anode der Halbzellen sind 500 μm bzw. 7 μm dick und werden über Foliengießen bzw. Siebdrucken hergestellt. Das Substrat der Halbzelle befindet sich bei der Untersuchung des Elektrolyten im reoxidierten Zustand. In Abbildung 6.4 ist oben links eine Rückstreuerelektronen-REM-Aufnahme eines Querschliffs des Sol-Gel-Elektrolyten nach Reoxidation des Substrats dargestellt. Im Gegensatz zum 10 μm dicken Elektrolyt werden im 1 μm dicken Elektrolyt keine Risse gefunden, wenn das Substrat bei 800 $^{\circ}\text{C}$ für 15 Minuten in Luft reoxidiert wird. Auch bei einer Reoxidationszeit von 30 Minuten werden im 1 μm dicken Elektrolyt keine Risse gefunden (nicht gezeigt). In Abbildung 6.4 ist oben rechts die Oberfläche des Elektrolyten nach Reoxidation für 60 Minuten in Luft dargestellt (konfokales Lasermikroskop).

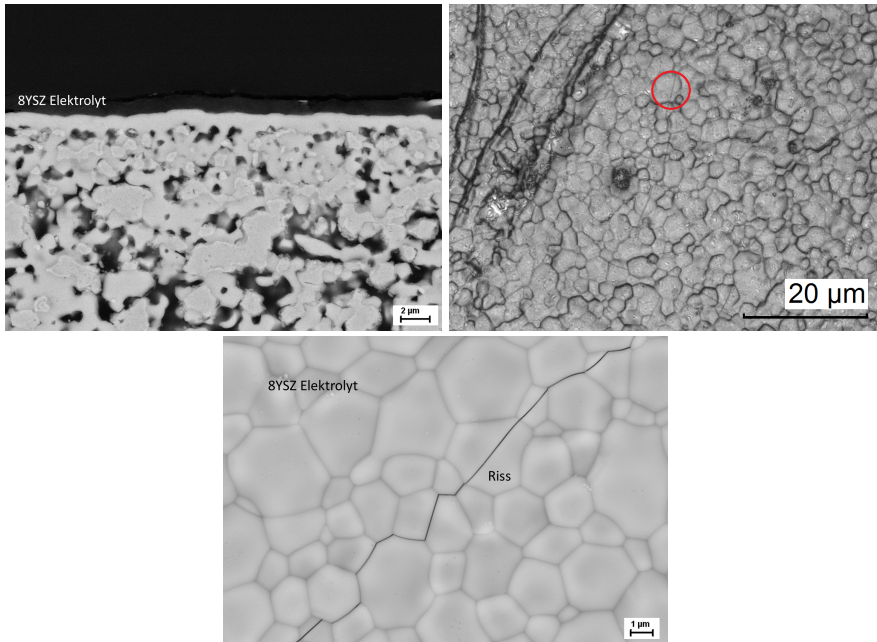


Abbildung 6.4: Oben links: RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs des Sol-Gel-Elektrolyten nach Reoxidation des Substrats bei 800 $^{\circ}\text{C}$ für 15 Minuten in Luft. Oben rechts und unten: Oberfläche des Elektrolyten nach Reoxidation des Substrats bei 800 $^{\circ}\text{C}$ für 60 Minuten in Luft (Oben rechts: konfokales Lasermikroskop, unten: RE-REM-Aufnahme). Während nach Reoxidation für 15 Minuten und 30 Minuten keine Risse im Elektrolyt gefunden werden, weist der Elektrolyt nach Reoxidation für 60 Minuten Risse auf (siehe auch roter Kreis).

Die dunklen Linien auf der Elektrolytoberfläche sind deutlich dünner als bei einem 10 μm dicken Elektrolyt und stellen wahrscheinlich Risse im Elektrolyt dar. Die Rissbildung wird durch Rückstreuелектронен-REM-Aufnahmen der Oberfläche des Elektrolyten bestätigt (Abbildung 6.4 unten). Der dünnere Sol-Gel-Elektrolyt ist somit stabiler gegenüber Reoxidation als der dickere Siebdruck-Elektrolyt.

Die Ursache für die erhöhte Reoxidationsstabilität des dünnen Sol-Gel-Elektrolyten können höhere Druckeigenspannungen im Elektrolyt sein, da dann größere Zugspannungen und somit größere laterale Substratdehnungen notwendig sind, um die Druckeigenspannungen zu kompensieren und Risse im Elektrolyt zu erzeugen. Mittels XRD werden bei Raumtemperatur die Eigenspannungen der Elektrolyte bestimmt, um den Einfluss dieser Spannungen auf die unterschiedliche Reoxidationsstabilität der Elektrolyte zu untersuchen. Eine Annahme für die Messung ist, dass in lateraler Richtung (flach in der Ebene des Elektrolyten) Spannungen existieren, während senkrecht dazu (in Richtung vom Elektrolyt zum Substrat) keine Spannungen existieren. Da der Sol-Gel-Elektrolyt mit 1 μm sehr dünn ist, werden für beide Elektrolyte die XRD Messungen mit streifendem Einfall durchgeführt. Die Eigenspannungen werden aus der Abhängigkeit der gemessenen Gitterparameter von einem Verkipfungswinkel Ψ der Probe für beide Elektrolyte zu (-600 ± 150) MPa bestimmt. Somit stehen die Elektrolyte unter identischen Druckeigenspannungen und die Eigenspannungen sind nicht der Grund für die erhöhte Reoxidationsstabilität des dünnen Sol-Gel-Elektrolyten.

Für die Erzeugung von Rissen in einer isotropen Schicht, fest verbunden mit einem halb-unendlichen, isotropen Substrat, muss die Energiefreisetzungsrate G_{ch} (entspricht der durch Dehnung gespeicherten elastischen Energie) größer sein als die zur Erzeugung von Rissen notwendige Arbeit G_c [Beu92, SA07]:

$$G_{ch} = \pi \sigma^2 h (1 - \nu^2) / E \stackrel{!}{>} G_c. \quad (6.1)$$

Dabei ist σ die Zugspannung, h die Dicke, ν die Poisson-Zahl und E der Elastizitätsmodul der Schicht. Da $G_{ch} \propto \sigma^2$ und $G_{ch} \propto h$ ist eine größere Zugspannung in der Schicht (und damit eine größere Dehnung des Substrats) notwendig, um bei einer dünneren Schicht dieselbe Energiefreisetzungsrate G_{ch} zu erhalten. Somit ist auch eine größere Dehnung des Substrats notwendig, um Risse im Elektrolyt zu erzeugen [SA07], und ein dünnerer Elektrolyt ist stabiler gegenüber Reoxidation.

Bei einem 1 μm dicken Elektrolyt ist der ohmsche Widerstand der SOFC geringer als bei einem 10 μm dicken Elektrolyt, sodass die Betriebstemperatur der SOFC von 800 $^\circ\text{C}$ auf 600 $^\circ\text{C}$ gesenkt werden kann. Die geringere Betriebstemperatur führt auch

zu einer langsameren Reoxidation der Nickel Körner und zu einer homogenen Reoxidation des Substrats. Dadurch sind längere Reoxidationszeiten notwendig, um Risse im Elektrolyt zu erzeugen, und die SOFC ist bei der geringeren Betriebstemperatur stabiler gegenüber Reoxidation. Nach der Reoxidation des Substrats von Halbzellen bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 Stunden in Luft werden im $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Elektrolyt keine Risse gefunden, wohingegen der $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke Elektrolyt Risse aufweist. Bei einer Reoxidationszeit von 8 Stunden werden auch im $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Elektrolyt Risse gefunden. Da eine Reoxidation des Substrats für mehr als 4 Stunden bei realistischen Betriebsstörungen (Hoch- und Herunterfahren des SOFC Stacks ohne Schutzgas, unbeabsichtigte Unterbrechung der Brenngasversorgung, Leckagen in der Dichtung) nicht auftritt, kann gefolgert werden, dass die Redoxproblematik für einen $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Elektrolyt bei einer Betriebstemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ nicht existiert. Der gebräuchliche, $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke Elektrolyt hingegen ist sowohl bei einer Betriebstemperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ als auch bei einer hypothetischen Betriebstemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ nicht ausreichend stabil gegenüber Reoxidation (siehe auch [Ett08]).

6.2 Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mittels TEMAZ und O_2

Für die Entwicklung der Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mit den Precursoren TEMAZ und O_2 werden im Folgenden das ALD Fenster der beiden Precursoren bestimmt, eine Absättigung der Substratoberfläche und das Schichtwachstum der ZrO_2 Schicht untersucht und die Kristallstruktur und die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht ermittelt.

6.2.1 Bestimmung des ALD Fensters

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist die Temperatur des Substrats ein wichtiger Parameter für den ALD Prozess, da nur in einem gewissen Temperatur-Intervall, dem ALD Fenster, eine Selbstlimitierung der ablaufenden Reaktionen, eine daraus folgende Absättigung der Oberfläche und eine konforme Beschichtung stattfinden kann. Um das ALD Fenster für die Precursoren TEMAZ und O_2 zu finden, wird daher die Temperatur des Substrats variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden (siehe Tabelle 6.1).

Zunächst werden Silizium-Wafer als Substrate verwendet, da diese eine glatte, spiegelnde Oberfläche aufweisen und somit die Dicke der abgeschiedenen Schicht mit einem Laser-Ellipsometer gemessen werden kann. Die Oberfläche der Silizium-Wafer wird vor

der Beschichtung nicht mit Ethanol oder ähnlichen Lösungsmitteln gesäubert, da dies aufgrund von Verunreinigungen im Lösungsmittel eher zu Ablagerungen auf der Oberfläche der Silizium-Wafer führt. Die verwendeten Silizium-Wafer mit einer Orientierung (111) 2,5°OFF stammen von der Firma Silchem Handelsgesellschaft mbH, wurden einseitig poliert und weisen bei Lieferung eine saubere Oberfläche auf.

Tabelle 6.1: Verwendete konstante Parameter zur Bestimmung des ALD Fensters bei variabler Substrattemperatur.

Parameter	Wert
Einlasszeit TEMAZ	$(6000 \pm 1) \text{ ms}$
Einlasszeit O ₂	$(6000 \pm 1) \text{ ms}$
Evakuierzeit nach TEMAZ/O ₂	$(2000 \pm 1) \text{ ms}$
Spülzeit nach TEMAZ	$(8000 \pm 1) \text{ ms}$
Spülzeit nach O ₂	$(5000 \pm 1) \text{ ms}$
Evakuierzeit nach Spülen	$(2000 \pm 1) \text{ ms}$
Prozessdruck	$(100 \pm 1) \text{ Pa}$
Temperatur TEMAZ	$(30 \pm 2) \text{ °C}$ (Bubbler)
Temperatur O ₂	Raumtemperatur ($\approx (23 \pm 3) \text{ °C}$)
Anzahl Zyklen	100

Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, muss die Precursor-Einlasszeit einen gewissen Wert haben, um eine Absättigung der Oberfläche zu erzielen. Auf der einen Seite ist die Schichtdicke bei gleichbleibender Einlasszeit ($\hat{=}$ gleichbleibender Menge Precursor) konstant, sodass zur Bestimmung des ALD Fensters keine Absättigung erreicht sein muss, auf der anderen Seite sind Beschichtungseffekte außerhalb des ALD Fensters (Unvollständige Reaktion, Kondensation, Zersetzung, Desorption) bei einer höheren Menge Precursor deutlicher sichtbar, sodass eine hohe Precursor-Einlasszeit gewählt werden sollte. Die Evakuierzeit/Spülzeit zwischen den Precursoren muss gemäß Abbildung 2.10 hoch genug sein, um alle nicht-chemisorbierten Precursormoleküle aus der Prozesskammer zu spülen. Daher werden eine hohe Precursor-Einlasszeit von jeweils 6 s und eine entsprechend hohe Spülzeit von 8 s, bzw. 5 s verwendet, um das ALD Fenster zu bestimmen. Die Evakuierzeit nach dem Precursor-Einlass kann mit jeweils 2 s gering sein, da die Precursormoleküle nur aus der Prozesskammer und nicht zusätzlich aus einem porösen Substrat entfernt werden müssen (siehe auch Abschnitt 4.1). Der Prozessdruck von 100 Pa ist im Beschichtungsalgorithmus vom Hersteller der Anlage voreingestellt

und wird in dieser Arbeit nicht variiert. Die Temperatur von TEMAZ im Bubbler wird auf 30 °C festgelegt, um einen erhöhten und konstanten Dampfdruck des Precursors zu erzeugen. Bei jeder Beschichtung werden 100 Zyklen durchgeführt, um sicherzustellen, dass mehr als eine Monolage ZrO_2 abgeschieden wird und die Unsicherheit der ellipsometrischen Schichtdickenmessung (0,2 nm) deutlich geringer ist als die Dicke der Schicht.

In Abbildung 6.5 sind die ellipsometrisch bestimmten Dicken der abgeschiedenen ZrO_2 Schicht für verschiedene Substrattemperaturen gezeigt. Die Unsicherheit der Substrattemperatur beträgt dabei ± 1 °C. Um das ALD Fenster zu bestimmen, muss ein Bereich gefunden werden, in dem die Schichtdicke unabhängig von der Substrattemperatur ist, und es müssen ein oder zwei Bereiche gefunden werden, in denen sich die Schichtdicke mit der Temperatur ändert.

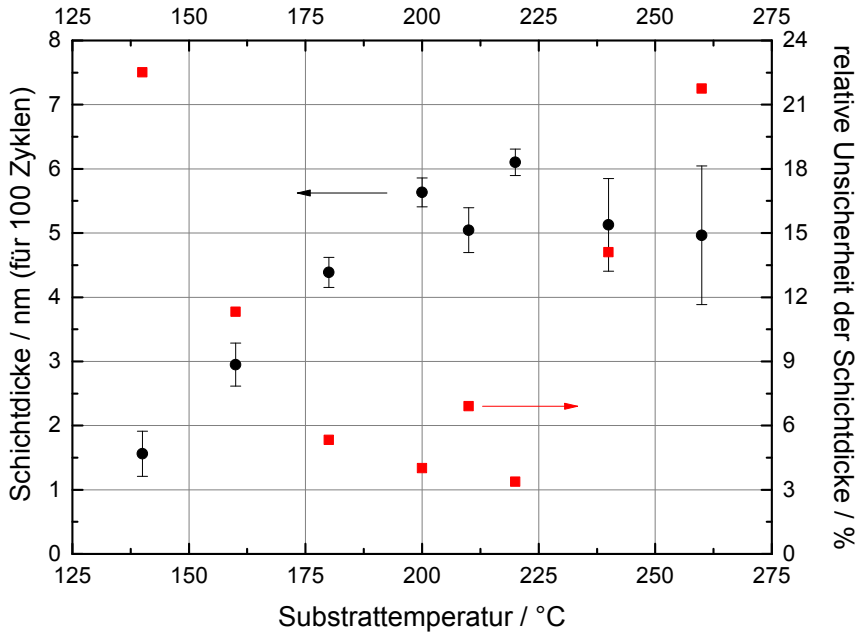


Abbildung 6.5: Ellipsometrisch gemessene Dicken der ZrO_2 Schicht nach 100 Zyklen für verschiedene Substrattemperaturen zur Bestimmung des ALD Fensters der Precursoren TEMAZ und O_2 .

Wie in Abbildung 6.5 zu sehen, wird unterhalb von 200 °C die Schichtdicke mit sinkender Temperatur geringer. Oberhalb von 220 °C sind die Unsicherheiten der Schichtdicken

(Standardabweichung der Gauß-Verteilung) sehr groß und somit sind die Beschichtungen örtlich sehr inhomogen. Da zwischen 200 °C und 220 °C die Schichtdicke weniger abhängig von der Substrattemperatur ist und die Beschichtungen recht homogen sind, wird gefolgert, dass sich in diesem Temperatur-Intervall das ALD Fenster befindet. Die nachfolgenden Beschichtungen werden daher bei einer Substrattemperatur von (200 ± 1) °C durchgeführt. In der Literatur werden für TEMAZ meist Substrattemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C gewählt [YLL04, LCH09, WWM13, Kär14].

Ein beschichteter Silizium-Wafer wird im TEM untersucht, um die ellipsometrische Schichtdickenmessung zu überprüfen und eine Schichtabscheidung mittels ALD nachzuweisen. Dafür wird mittels fokussiertem Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam, FIB) eine Lamelle aus der Probe herausgeschnitten und ein Querschliff präpariert. In Abbildung 6.6 ist oben der Massendickenkontrast der Probe im TEM (schwere Elemente erscheinen dunkel) und unten eine STEM Aufnahme (engl. scanning transmission electron microscope, Rastertransmissionselektronenmikroskop) der Probe (hier erscheinen schwere Elemente hell) mit einer EDX Kartierung der Elemente Zirkonium (Zr), Sauerstoff (O) und Silizium (Si) dargestellt. Die Gold Schicht (Au) wird während der Probenpräparation aufgetragen. Wie in der oberen Abbildung zu sehen, befindet sich auf dem Silizium-Wafer (Einkristall) eine ungefähr 2 nm dicke SiO_2 Schicht. Zwischen der SiO_2 Schicht und der ZrO_2 Schicht liegt eine sehr dünne, helle Schicht. Da der Silizium-Wafer vor der Beschichtung nicht gereinigt wird und unter Luft-Atmosphäre in die Schleusenkammer der CVD/ALD Anlage gelegt wird, kann die helle Schicht durch eine Kontamination mit Kohlenstoff oder durch eine Atomlage Sauerstoff entstehen. Auch ein größerer Atomabstand zwischen Zirkonium und Silizium in diesem Bereich und eine dadurch geringere Streuung der Elektronen können Ursache der hellen Schicht sein.

In der STEM Aufnahme (Abbildung 6.6 unten) ist die ZrO_2 besser zu erkennen und ihre Dicke kann zu ungefähr 6 nm bis 7 nm gemessen werden. Die gemessenen Dicken der SiO_2 und der ZrO_2 Schicht bestätigen die Schichtdickenmessung mit dem Ellipsometer. Mit Hilfe der EDX Kartierung der Elemente Zr, O und Si wird eine Schichtabscheidung von ZrO_x mittels ALD und die Existenz einer SiO_x Schicht nachgewiesen. Die Stöchiometrie der Schichten kann mittels TEM nicht ermittelt werden und wird für ZrO_x auf Nickel in Abschnitt 6.2.3 durch eine XPS Messung bestimmt. Dennoch wird die abgeschiedene Schicht in dieser Arbeit als ZrO_2 Schicht bezeichnet. Da im Gegensatz zu [PVB04] keine ZrO_2 Inseln, sondern eine gleichmäßige ZrO_2 Schicht in den TEM Aufnahmen zu sehen ist, wird die Abscheidung nicht durch ein Insel-Wachstum, sondern durch ein zweidimensionales oder ein zufälliges Wachstum bestimmt.

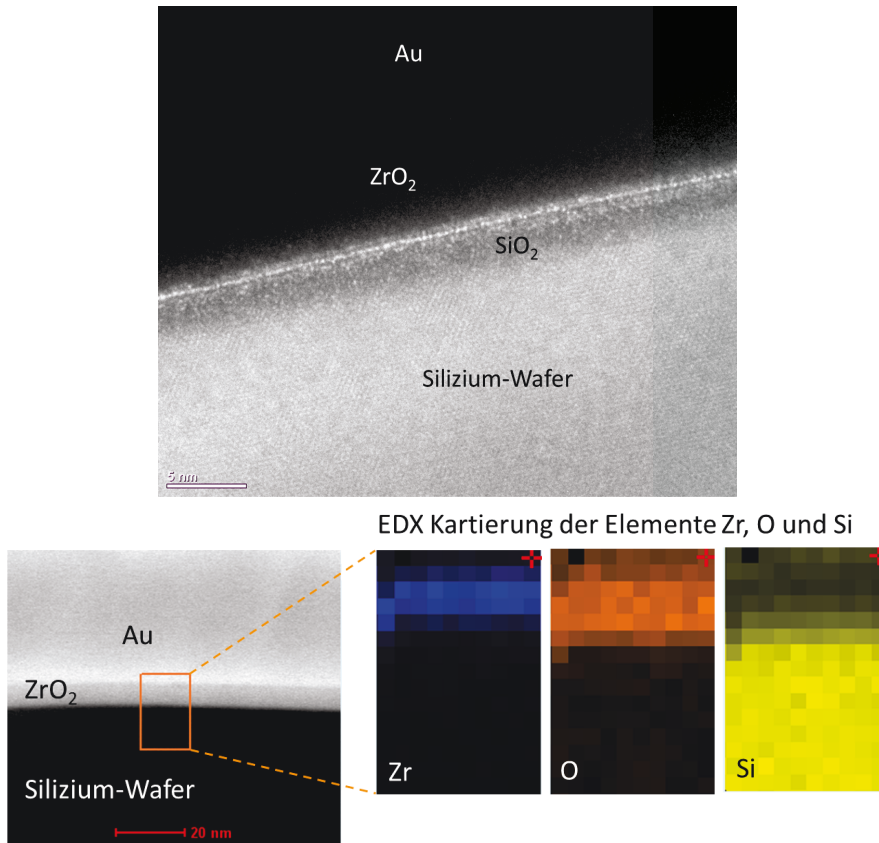


Abbildung 6.6: TEM (oben) und STEM Aufnahme mit EDX Kartierung (unten) eines Silizium-Wafers. Der Silizium-Wafers wurde zuvor mittels ALD mit ZrO_2 beschichtet.

6.2.2 Untersuchung der Absättigung der Oberfläche und ZrO_2 Schichtwachstum pro Zyklus

Das Schichtwachstum muss in Abhängigkeit von der Precursor-Einlasszeit untersucht werden, um eine Absättigung der Oberfläche und damit eine Selbstlimitierung der Reaktionen im ALD Prozess nachzuweisen. In Abbildung 6.7 sind die Dicken der bei einer Substrattemperatur von 200 °C abgeschiedenen ZrO_2 Schicht für verschiedene Precursor-Einlasszeiten dargestellt. Dabei wird die Einlasszeit von TEMAZ und O_2 immer zusammen erhöht, um eine vorzeitige Einschränkung des Schichtwachstums durch eine zu geringe Menge eines der beiden Precursoren zu verhindern. Alle weiteren Para-

meter aus Tabelle 6.1 werden konstant gehalten. Wie zu sehen, steigt die Schichtdicke mit steigender Einlasszeit zunächst stark, dann langsamer an. Es kann nicht abschließend entschieden werden, ob eine vollständige Absättigung der Oberfläche erreicht wird, da die Absättigung der Oberfläche bei hohen Einlasszeiten durch ein Schichtwachstum aufgrund von CVD Effekten überlagert sein kann. Die Unsicherheiten der Schichtdicken und somit die räumlichen Inhomogenitäten werden erst mit steigender Einlasszeit und Schichtdicke kleiner, steigen dann aber bei einer Einlasszeit von 60 s wieder an.

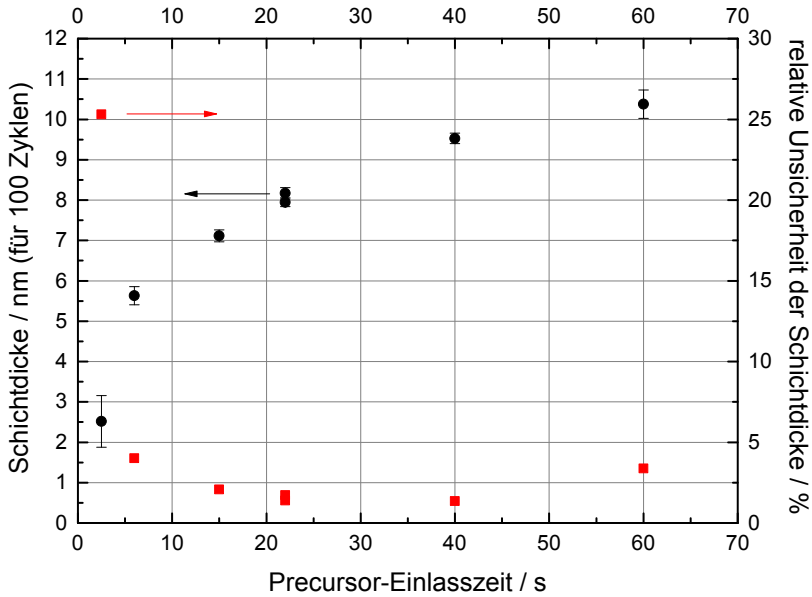


Abbildung 6.7: Ellipsometrisch gemessene ZrO_2 Schichtdicken nach 100 Zyklen für verschiedene Einlasszeiten der Precursoren TEMAZ und O_2 bei einer Substrattemperatur von 200 °C, um eine Absättigung der Oberfläche nachzuweisen.

In Abbildung 6.8 ist für diese Einlasszeit die ellipsometrische Messung der Schichtdicke auf dem 6 Zoll Silizium-Wafer dargestellt. Wie zu sehen, tritt auf dem Silizium-Wafer in einem regelmäßigen Muster eine punktförmige Erhöhung der Schichtdicke auf. Die Anordnung der erhöhten Schichtdicken entspricht der Anordnung der Gaseinlässe für die Precursoren in der Verteilerplatte der Prozesskammer. Dieser Effekt deutet auf eine unvollständige Separation der beiden Precursoren durch eine ungenügend lange Evakuierzeit/Spülzeit oder auf eine beginnende Zersetzung des Precursors hin (CVD Effekte).

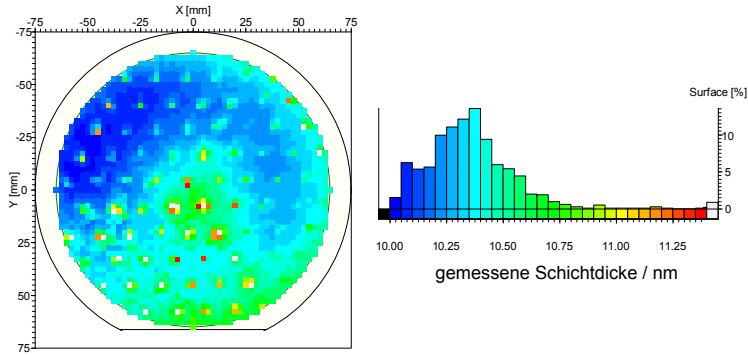


Abbildung 6.8: Messung der ZrO_2 Schichtdicke auf einem 6 Zoll Silizium-Wafer bei einer Precursor-Einlasszeit von 60 s. Links: Verteilung der Schichtdicke auf der Silizium-Wafer-Oberfläche mit 2121 einzelnen Messpunkten, rechts: Häufigkeitsverteilung der Schichtdicke normiert auf die Anzahl der Messungen. Es tritt ein regelmäßiges Muster mit einer Erhöhung der Schichtdicke auf.

Für eine Precursor-Einlasszeit von 22 s wird hingegen eine sehr homogene Beschichtung des Silizium-Wafers erreicht (siehe Abbildung 6.9). Die gesamte Variation der Schichtdicke von ungefähr 0,3 nm auf dem Silizium-Wafer mit 15 cm Durchmesser entspricht dabei einer Variation von einem Molekül ZrO_2 und liegt im Bereich der Messgenauigkeit des Laser-Ellipsometers von ungefähr 0,2 nm.

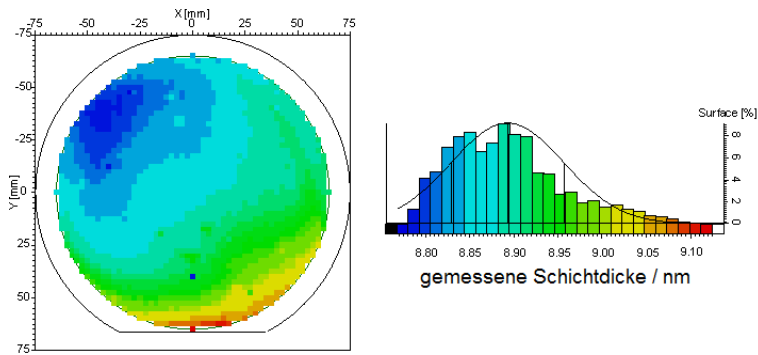


Abbildung 6.9: Messung der ZrO_2 Schichtdicke auf einem 6 Zoll Silizium-Wafer bei einer Precursor-Einlasszeit von 22 s. Links: Verteilung der Schichtdicke auf der Silizium-Wafer-Oberfläche mit 2121 einzelnen Messpunkten, rechts: Häufigkeitsverteilung der Schichtdicke normiert auf die Anzahl der Messungen mit angepasster Gauß-Verteilung. Der Silizium-Wafer ist sehr homogen beschichtet.

Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, hat die Evakuierzeit/Spülzeit zwischen den Precursoren einen großen Einfluss auf den ALD Prozess. Der Einfluss der Evakuier- und Spülzeit wird an dieser Stelle exemplarisch durch den ALD Prozess mit TDMAT und H_2O zur Abscheidung von TiO_2 verdeutlicht: Bei einer Substrattemperatur (Silizium-Wafer) von 230°C werden beide Precursoren jeweils 8 s in die Prozesskammer eingelassen. Die Evakuierzeit nach TDMAT-Einlass beträgt 5 s, die Spülzeit 8 s und die Evakuierzeit nach dem Spülschritt 5 s. Nach H_2O -Einlass betragen Evakuierzeit und Spülzeit jeweils 8 s. Dieser Spülzyklus aus 8 s Evakuieren und 8 s Spülen nach H_2O -Einlass wird unterschiedlich oft wiederholt bevor TDMAT eingelassen wird, um den Einfluss auf die Schichtabscheidung zu untersuchen. Wie in Abbildung 6.10 zu sehen, ist die TiO_2 Schicht für einen Spülzyklus mit ungefähr 50 nm sehr dick verglichen mit der ZrO_2 Schicht (Abbildung 6.7) und räumlich sehr inhomogen.

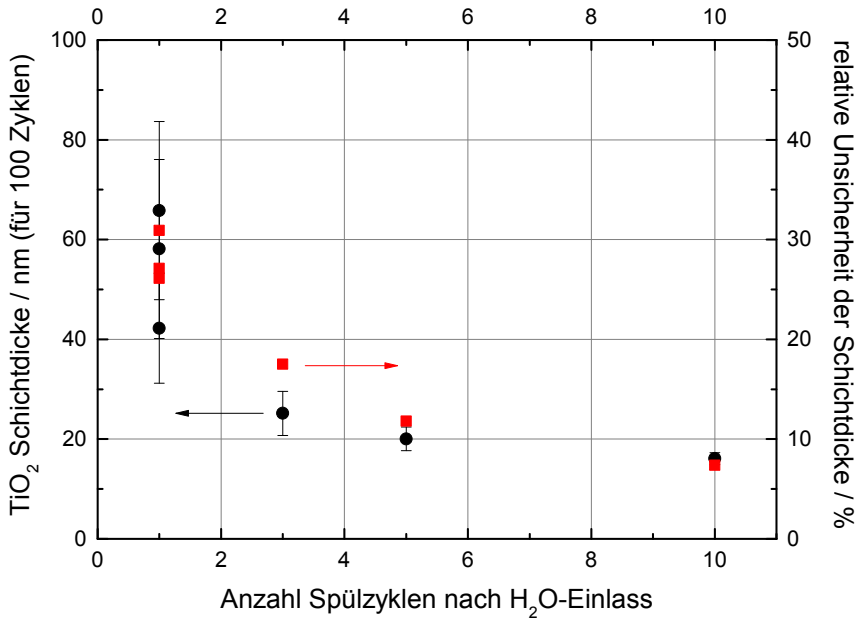


Abbildung 6.10: Einfluss der Evakuierzeit/Spülzeit nach H_2O -Einlass auf die Abscheidung von TiO_2 mit den Precursoren TDMAT und H_2O .

Bei einem Anstieg der Anzahl Spülzyklen sinkt die Dicke der TiO_2 Schicht und die Beschichtung wird homogener. Dies zeigt, dass bei nur einem Spülzyklus H_2O in der Prozesskammer verbleibt, bei TDMAT-Einlass mit dem Precursor reagiert und so eine

Selbstlimitierung der Reaktionen und damit eine Absättigung der Oberfläche verhindert. Physisorbierte H_2O Moleküle an den Prozesskammerwänden können stark genug gebunden sein, um nur schwer herausgespült zu werden, aber schwach genug, um mit TDMAT zu reagieren [Zil09]. Bei der Abscheidung von ZrO_2 mit TEMAZ und O_2 ändert sich die Dicke der Schicht nur wenig, wenn anstatt einem, drei Spülzyklen nach Einlass der Precursoren (Einlasszeit = 40 s) durchgeführt werden.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, kann die Dicke der auf dem Silizium-Wafer abgeschiedenen ZrO_2 Schicht gegen die Anzahl der ALD Zyklen aufgetragen werden, um zu überprüfen, ob in jedem Zyklus nicht mehr als eine Atomlage abgeschieden wird. Die Dicke der ZrO_2 Schicht wird ellipsometrisch auf dem Silizium-Wafer nach jeder Beschichtung und damit in Abhängigkeit von der Anzahl Zyklen gemessen (siehe Abbildung 6.11).

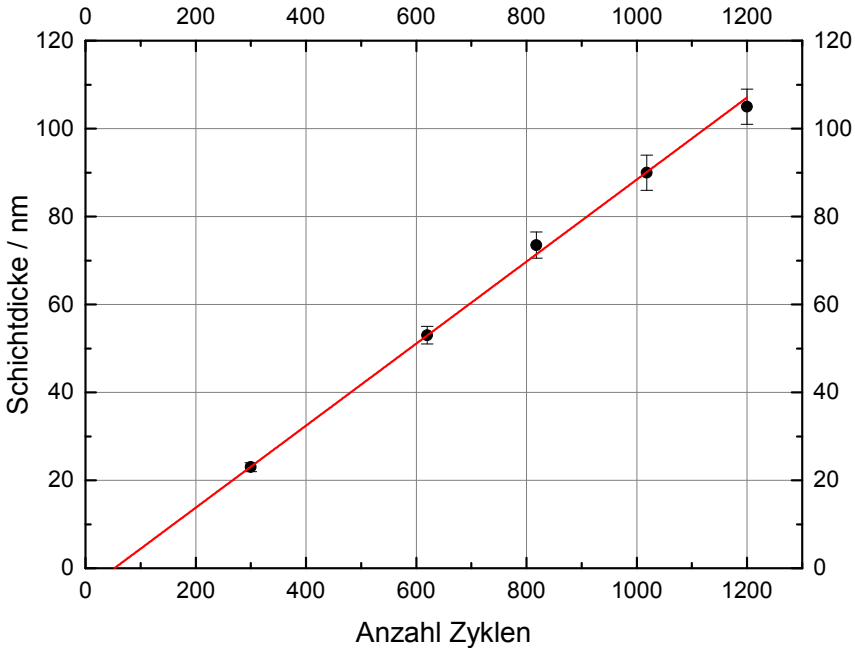


Abbildung 6.11: Ellipsometrisch bestimmte Dicke der auf einem Silizium-Wafer abgeschiedenen ZrO_2 Schicht in Abhängigkeit von der Anzahl ALD Zyklen und Anpassung mit einer linearen Funktion. Die Steigung der linearen Anpassung entspricht dem Wachstum der Schicht pro Zyklus und beträgt $(0,93 \pm 0,02) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$. Da der Y-Achsenabschnitt der Anpassung mit $(-4,89 \pm 0,84) \text{ nm}$ innerhalb der Unsicherheit der Anpassung einen negativen Wert aufweist, liegt ein substrat-gehemmtes Schichtwachstum vor.

Die Substrattemperatur beträgt während der Beschichtung $200\text{ }^\circ\text{C}$ und die Einlasszeit von TEMAZ und O_2 beträgt jeweils 10 s. Alle weiteren Parameter aus Tabelle 6.1 (außer der Anzahl Zyklen) werden konstant gehalten. Wie zu sehen, ist das Schichtwachstum innerhalb der Unsicherheiten linear und substrat-gehemmt (vergleiche Abbildung 2.11). Es wird angenommen, dass das Wachstum der Schicht pro Zyklus (engl. Growth per Cycle, GPC) der Steigung der linearen Anpassung entspricht. Diese beträgt $(0,93 \pm 0,02)\text{ \AA}/\text{Zyklus}$ und passt gut zum theoretisch berechneten Schichtwachstum von ungefähr $1,04\text{ \AA}/\text{Zyklus}$ (Gleichung 5.34) und zu Literaturwerten von maximal $1\text{ \AA}/\text{Zyklus}$ für die gebräuchlichen ALD Prozesse TEMAZ/ H_2O [HKB 02] und TEMAZ/Ozon [WTP 13].

Bei höheren Precursor-Einlasszeiten steigt gemäß Abbildung 6.7 die Dicke der abgeschiedenen Schicht an. Da bei den dickeren Schichten auch der GPC höher ist, wird bei hohen Precursor-Einlasszeiten mehr als $1\text{ \AA}/\text{Zyklus}$ abgeschiedenen. Dieser zu hohe GPC wird durch die erwähnten CVD Effekte bei hohen Precursor-Einlasszeiten verursacht.

6.2.3 Kristallstruktur und Stöchiometrie der ZrO_2 Schicht

Die Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht auf Nickel wird direkt nach dem Abscheiden der Schicht und nach einem Heizen auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Ar/H_2 Atmosphäre (SOFC Betriebsbedingungen) mittels XRD untersucht. Dazu wird ein Blech aus kubischem Nickel mit ZrO_2 beschichtet, da bei einem porösen Ni/8YSZ Substrat die Reflexe des kubischen 8YSZ die Reflexe des ZrO_2 überlagern können. Aufgrund der geringen Dicke der ZrO_2 Schicht von ungefähr 50 nm wird die XRD Messung mit streifendem Einfall durchgeführt. Wie in Abbildung 6.12 zu sehen, treten direkt nach dem Abscheiden nur Reflexe von kubischem Nickel auf, nach dem Heizen der Probe auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Ar/H_2 Atmosphäre für 10 Stunden sind zusätzlich Reflexe von tetragonalem oder kubischem ZrO_2 erkennbar. Diese beiden Kristallstrukturen können in der Messung nicht unterschieden werden, da die Reflexe, aufgrund der geringen Dicke der ZrO_2 Schicht, nicht deutlich genug vom Hintergrund abgrenzbar sind. Die ZrO_2 Schicht wird also offenbar röntgen-amorph abgeschieden und kristallisiert unter SOFC Betriebsbedingungen. Aufgrund der Bestimmung der Kristallstruktur bei Raumtemperatur und nicht bei $800\text{ }^\circ\text{C}$, ist die Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ nicht bekannt. Da nach dem Heizen und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur die ZrO_2 Schicht eine tetragonale oder kubische Kristallstruktur aufweist, wird angenommen, dass die Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht auch bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ tetragonal oder kubisch ist.

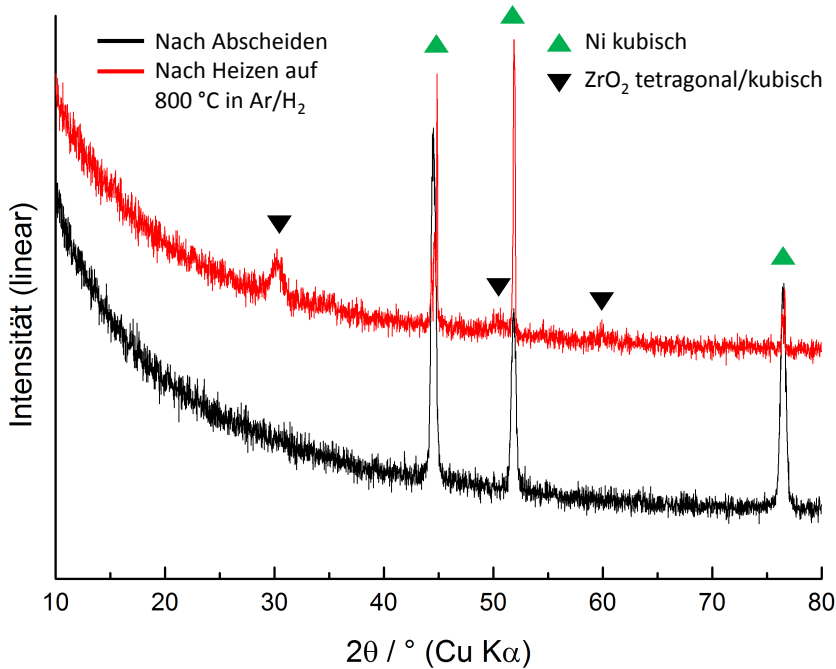


Abbildung 6.12: XRD Messung mit streifendem Einfall bei Raumtemperatur zur Bestimmung der Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht auf Nickel nach dem Abscheiden (unten) und nach einem Heizen auf 800 °C in Ar/H_2 für 10 Stunden (oben).

Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 800 °C ist für eine volumen-dominierte Kristallisation von ZrO_2 die monokline Kristallstruktur thermodynamisch stabil [Car08]. Das Auftreten der tetragonalen Kristallstruktur in dünnen Schichten und Nanoteilchen bei Raumtemperatur wird in der Literatur auf die geringere Oberflächenenergie der tetragonalen Kristallstruktur ($2,1 \text{ J/m}^2$) gegenüber der monoklinen Kristallstruktur ($6,4 \text{ J/m}^2$) zurückgeführt [Gar65, Gar78, PUN05, Wei13]. Des Weiteren können auch andere Effekte wie die Morphologie der ZrO_2 Körner, Spannungen in der Schicht und Verunreinigungen/Dotierungen die Kristallstruktur beeinflussen [SS05, MLR13]. Bei nano-kristallinem ZrO_2 existiert aufgrund der Anhäufung der Nano-Kristallite eine Grenzflächenenergie zwischen den Kristalliten. Die Grenzflächenenergie und die Oberflächenenergie beeinflussen die Kristallstruktur und die kritische Korngröße/Schichtdicke zur Stabilisierung der tetragonalen Phase von ZrO_2 bei Raumtemperatur [SS05]. Die Kristallisation der ZrO_2 Schicht beim Heizen auf SOFC Betriebsbedingungen kann

zu Rissen in der Schicht und zu einem Abplatzen der Schicht vom Substrat führen. Dies wird in Abschnitt 6.3.1 mittels REM an porösen Ni/8YSZ Substraten untersucht. Die Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht auf NiO wird in Abschnitt 6.4.1 nach 17 Redoxzyklen des porösen Ni/8YSZ Substrats mit Hilfe von TEM analysiert.

Die Stöchiometrie der ZrO_x Schicht auf Nickel wird analog zur Untersuchung der Kristallstruktur mittels XPS nach dem Abscheiden der Schicht und nach einem Heizen auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 Stunden in einer Ar/ H_2 Atmosphäre (Wärmebehandlung) bestimmt (hier zwei Nickelbleche, ZrO_x Schicht ungefähr 40 nm bzw. 30 nm dick). Außerdem wird durch ein Sputtern mit Argon ein Tiefenprofil aufgenommen und die Kohlenstoff (C)- und Stickstoff (N)-Verunreinigung in der ZrO_x Schicht gemessen. Die Stöchiometrie wird nur direkt an der Oberfläche der Schicht bestimmt, da ZrO_x durch das Sputtern reduziert wird und eine Aussage über die Stöchiometrie der Schicht dann nicht mehr möglich ist.

Eine semiquantitative Auswertung der Kernlevelspektren direkt nach dem Abscheiden der Schicht ergibt auf der Oberfläche einen Anteil Sauerstoff (O) in Zirkonium-Oxid von $(34,75 \pm 2,61)\text{ At.-%}$ und einen Anteil Zirkonium (Zr) in Zirkonium-Oxid von $(21,03 \pm 1,58)\text{ At.-%}$. Des Weiteren sind u. a. ungefähr 12 At.-% Sauerstoff in Kohlenstoff-Sauerstoff- und OH^- -Verbindungen und ungefähr 24 At.-% Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen vorhanden. Die Stöchiometrie der ZrO_x Schicht direkt nach dem Abscheiden ergibt sich somit zu $x = 1,65 \pm 0,18$ und ist damit geringer als die gewünschte Stöchiometrie für ZrO_2 von $x = 2$. Diese unter-stöchiometrische Abscheidung von ZrO_x entsteht eventuell dadurch, dass der Sauerstoff nicht vollständig mit den TEMAZ-Molekülen auf der Oberfläche des Nickelblechs reagiert, da die Reaktivität von molekularem Sauerstoff im Vergleich zu Ozon oder atomarem Sauerstoff gering ist. Zusätzlich könnte der Sauerstoff teilweise mit Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen der TEMAZ-Moleküle anstatt mit Zirkoniumatomen reagieren, sodass der Anteil an Zirkonium-Sauerstoff-Verbindungen verringert ist. Die Menge O_2 in der Prozesskammer sollte die Reaktion mit TEMAZ nicht limitieren, da der O_2 -Druck mit 80 Pa hoch ist und nur eine Monolage der TEMAZ-Moleküle auf dem Nickelblech reagieren muss. Der gemessene Anteil Sauerstoff in C-O-Verbindungen von ungefähr 12 At.-% kann auch durch Verunreinigungen auf der Oberfläche verursacht werden, sodass sich der Grund für die unter-stöchiometrische Abscheidung von ZrO_x aus der durchgeführten Messung nicht bestimmen lässt.

Nach der Wärmebehandlung der Probe beträgt auf der Oberfläche der Anteil Sauerstoff in Zirkonium-Oxid $(40,74 \pm 3,06)\text{ At.-%}$ und der Anteil Zirkonium in Zirkonium-

Oxid beträgt $(20,96 \pm 1,57)$ At.-%. Des Weiteren sind u. a. ungefähr 17 At.-% Sauerstoff in Kohlenstoff-Sauerstoff- und OH^- -Verbindungen und ungefähr 15 At.-% Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen vorhanden. Die Stöchiometrie der ZrO_x Schicht nach der Wärmebehandlung ergibt sich somit zu $x = 1,94 \pm 0,21$ und ist innerhalb der Unsicherheit mit ZrO_2 verträglich. Die unter-stöchiometrische ZrO_x Schicht oxidiert wahrscheinlich bei 800 °C und einem $p(\text{O}_2)$ zwischen 10^{-17} Pa und 10^{-18} Pa in der Ar/ H_2 Atmosphäre zu ZrO_2 , da dieser $p(\text{O}_2)$ bei 800 °C gemäß dem Ellingham-Richardson-Diagramm [RJ48, HPH93] über dem Zersetzungsdruck von ZrO_2 liegt.

In Abbildung 6.13 sind die Tiefenprofile der ZrO_x Schicht auf einem Nickelblech direkt nach dem Abscheiden (oben) und nach der Wärmebehandlung (unten) dargestellt. Die ungefähr 40 nm dicke ZrO_x Schicht wird bei dem Nickelblech direkt nach dem Abscheiden während einer Sputterzeit von 0 Minuten bis 19,5 Minuten beobachtet. Bei dem Nickelblech nach der Wärmebehandlung wird die ungefähr 30 nm dicke ZrO_x Schicht während einer Sputterzeit von 0 Minuten bis 12 Minuten beobachtet. Ab einer Sputterzeit von 33 Minuten bzw. 22,5 Minuten wird nur noch das Nickelblech gemessen.

Zwischen der ZrO_x Schicht und dem Nickelblech befindet sich ein Übergangsbereich, in dem Signale von der ZrO_x Schicht und dem Nickelblech auftreten. Dieser Übergangsbereich wird definiert vom ersten Auftauchen des Nickel-Signals bis zum Verschwinden des Zirkonium-Signals und hat bei beiden Proben eine Breite von etwa 12 Minuten Sputterzeit und damit ungefähr 25 nm bis 30 nm Schichtdicke. Die hohe Breite des Übergangsbereichs wird durch eine geringe Tiefenauflösung der XPS Messung verursacht. Eine möglicherweise vorhandene Diffusion oder Reaktion der ZrO_x Schicht zwischen bzw. mit dem Nickelblech nach der Wärmebehandlung wird nicht beobachtet, da der Übergangsbereich bei beiden Proben eine ähnliche Breite aufweist. Aufgrund der geringen Tiefenauflösung kann eine Diffusion oder Reaktion aber nicht ausgeschlossen werden.

Bei beiden Proben ist ein hoher Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche und ein geringerer Kohlenstoffanteil in der ZrO_x Schicht erkennbar. Der höhere Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche bestätigt die Existenz von Verunreinigungen auf der Oberfläche, z. B. in Form von organischen Verbindungen. Nach der Wärmebehandlung der Probe ist der Anteil Kohlenstoff und Stickstoff in der ZrO_x Schicht geringer als direkt nach dem Abscheiden. Der Kohlenstoff auf der Oberfläche könnte während der Wärmebehandlung durch den Ar/ H_2 Fluss (Flussrate 12 Normliter/Stunde) von dem Nickelblech entfernt werden.

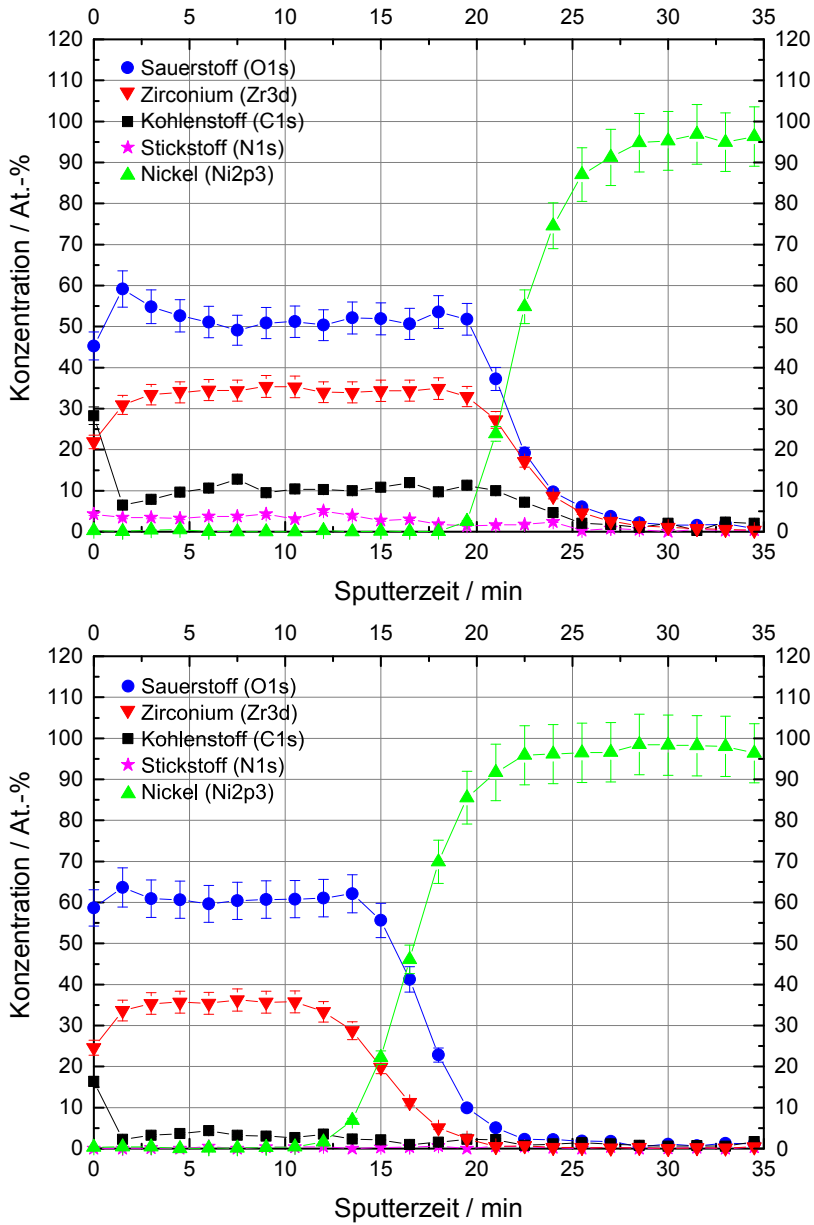


Abbildung 6.13: XPS Tiefenprofile der ZrO_x Schicht auf einem Nickelblech direkt nach dem Abscheiden (oben) und nach einem Heizen auf 800 °C für 48 Stunden in einer Ar/H_2 Atmosphäre (unten). Die Kohlenstoff (C)- und Stickstoff (N)-Verunreinigungen in der ZrO_x Schicht sind nach dem Heizen geringer.

Aufgrund der geringen Menge Stickstoff und Kohlenstoff im Ar/H₂ Fluss und der somit geringen Konzentration Stickstoff/Kohlenstoff außerhalb des Nickelblechs, könnte der Stickstoff/Kohlenstoff während der Wärmebehandlung aus der ZrO_x Schicht heraus diffundieren und der Anteil Stickstoff/Kohlenstoff in der Schicht ist somit nach der Wärmebehandlung geringer als direkt nach dem Abscheiden. Nach der Wärmebehandlung kann die Oberfläche der Probe beim Herausnehmen der Probe aus dem Ofen in der Luft-Atmosphäre des Labors wieder mit Kohlenstoff verunreinigt werden, sodass der Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche höher ist als in der Schicht. Der unterschiedliche Anteil Kohlenstoff und Stickstoff kann allerdings auch innerhalb normaler Schwankungen liegen, welche bei der Schichtabscheidung eventuell auftreten. Direkt nach dem Abscheiden ist der Anteil Kohlenstoff und Stickstoff in der ZrO_x Schicht mit ungefähr 10 At.-% bzw. 4 At.-% höher als bei einem TEMAZ/Ozon ALD Prozess mit 3 At.-% bzw. 0,5 At.-% [Kär14] und einem plasma-unterstützten TEMAZ/O₂ ALD Prozess mit jeweils 4 At.-% [YLL05]. Nach der Wärmebehandlung der ZrO_x Schicht ist der Anteil Kohlenstoff und Stickstoff mit ungefähr 4 At.-% bzw. 0,4 At.-% ähnlich zur Literatur.

6.3 ALD Innenbeschichtung poröser Ni/8YSZ Substrate

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, ist die Atomlagenabscheidung von ZrO₂ mit den Precursoren TEMAZ und O₂ auf planaren Silizium-Wafern möglich. In diesem Abschnitt werden die Innenbeschichtung poröser Ni/8YSZ Substrate nachgewiesen, das Beschichtungsprofil innerhalb des Substrats gemessen und mit der theoretischen Vorhersage des ALD Modells verglichen und zwei Beispiele für Fehlerquellen, eine ungenügende Separation der Precursoren und eine Suche nach Beschichtung, bei der Innenbeschichtung diskutiert.

6.3.1 Nachweis der ALD Innenbeschichtung

Die Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung wird an foliengegossenen, porösen Ni/8YSZ Substraten durchgeführt. Gemäß Abschnitt 5.1 beträgt die Porosität dieser Substrate $(35,9 \pm 1,8)$ Vol.-% mit einem Porenradius zwischen 0,1 µm und 5 µm. Das Ziel der Innenbeschichtung ist eine gleichmäßige Beschichtung der inneren Oberfläche der Poren des Substrats mit ZrO₂, ohne dabei Poren zu verschließen. Während der Beschichtung beträgt die Substrattemperatur 200 °C und die Einlasszeit der Precursoren jeweils 10 s, da bei diesen Parametern nicht mehr als eine Atomlage pro Zyklus abgeschieden wird und CVD Effekte vernachlässigbar

sind (siehe Abschnitt 6.2.2). Die Evakuierzeit nach TEMAZ- und O₂-Einlass beträgt ebenfalls jeweils 10 s, um sicherzustellen, dass alle nicht-chemisorbierten Precursormoleküle vollständig aus dem porösen Substrat entfernt werden. Je nach Beschichtung werden 1135 oder 1200 ALD Zyklen durchgeführt, sodass bei einem Schichtwachstum von $(0,93 \pm 0,02) \text{ \AA/Zyklus}$ eine ungefähr 110 nm dicke ZrO₂ Schicht abgeschieden wird. Diese Dicke ist ausreichend, um die Schicht mittels REM zu untersuchen und entspricht der maximal möglichen Schichtdicke bevor aufgrund des minimalen Porenradius Poren verschlossen werden. Die Werte aller weiteren Parameter sind in Tabelle 6.1 gelistet. Während der Beschichtung liegt das poröse Ni/8YSZ Substrat auf einem Silizium-Wafer als Substrathalter, sodass ein Vergleich des ZrO₂ Schichtwachstums auf Ni/8YSZ und Silizium möglich ist. Für den Nachweis einer ZrO₂ Schicht auf der inneren Oberfläche der Poren sowie für eine Messung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Tiefe des Substrats wird das beschichtete Ni/8YSZ Substrat zerbrochen und die Bruchfläche mittels REM (Sekundärelektronen, SE) untersucht. Eine solche SE-Aufnahme einer Bruchfläche ist in Abbildung 6.14 oben dargestellt. An der Oberseite der Aufnahme ist die äußere Oberfläche des Substrats zu sehen. Gemäß den Annahmen des ALD Modells ist die Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x = 0)$ an dieser Oberfläche zeitlich und räumlich konstant. Die Nickel Körner und die 8YSZ Körner können nicht durch einen Materialkontrast unterschieden werden, da es sich bei der Aufnahme um eine SE-Aufnahme handelt und somit die Topografie der Bruchfläche abgebildet wird. Allerdings brechen die 8YSZ Körner glatt, während die Ni Körner eher eine raue Oberfläche aufweisen, sodass teilweise zwischen den beiden Materialien unterschieden werden kann. An einigen Stellen lässt sich die ZrO₂ Beschichtung erkennen, da diese eine andere Morphologie aufweist als das Substrat. Die ZrO₂ Schicht ist von dem in Abbildung 6.14 oben beschrifteten Nickel Korn abgeplatzt und Reste der Beschichtung sind noch sichtbar. Da metallisches Nickel duktiler ist als keramisches ZrO₂, entsteht dieses Abplatzen wahrscheinlich beim Brechen des Substrats, wenn Nickel sich plastisch verformt. Insgesamt lässt sich eine gleichmäßige Beschichtung der Körner und damit der inneren Oberfläche der Poren sowie eine weiterhin offene Porosität erkennen.

In Abbildung 6.14 ist unten eine weitere SE-REM-Aufnahme dargestellt. Diese Aufnahme schließt sich direkt an Abbildung 6.14 oben an und der Anschlusspunkt der beiden Aufnahmen ist durch zwei rote Kreise markiert. Die Dicke der ZrO₂ Schicht lässt sich in beiden Aufnahmen und damit in Abhängigkeit von der Tiefe des Substrats (Position x innerhalb des Substrats) bestimmen (siehe Abschnitt 6.3.2).

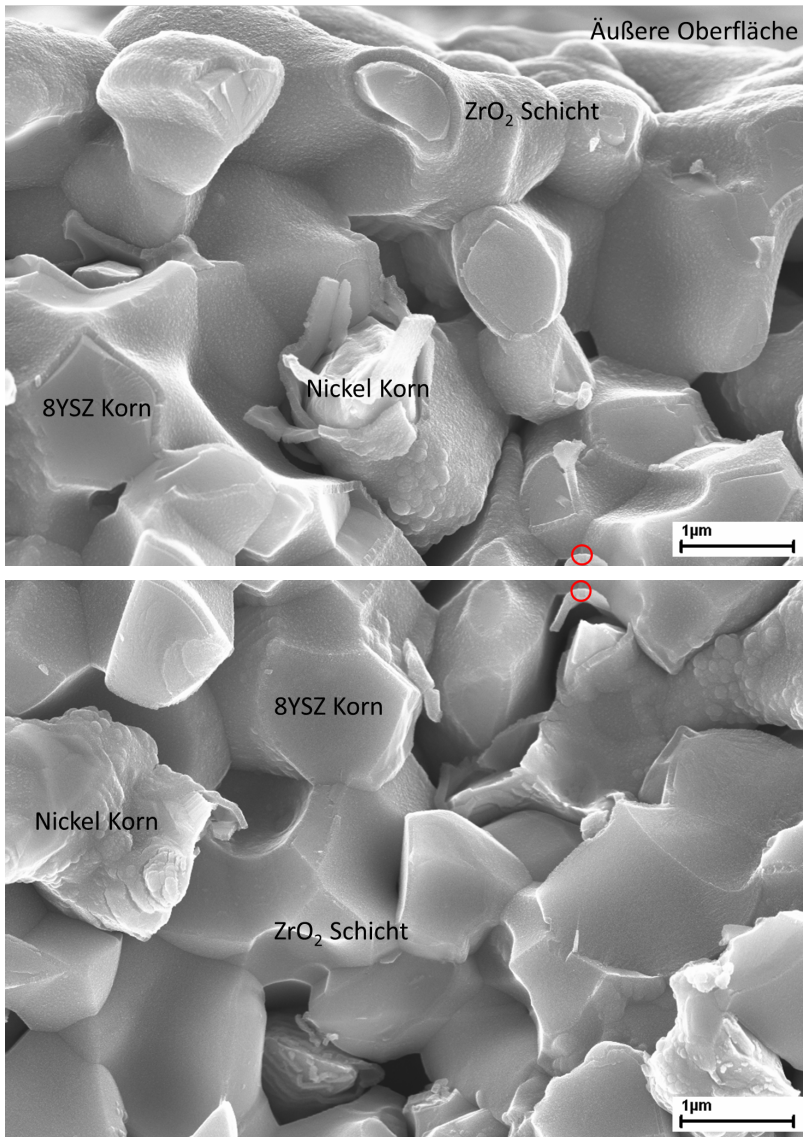


Abbildung 6.14: Sekundärelektronen-REM-Aufnahmen einer Bruchfläche eines beschichteten Ni/8YSZ Substrats. Die ZrO₂ Beschichtung ist auf den Nickel Körnern und den 8YSZ Körnern zu erkennen. Wie an den beiden roten Kreisen zu sehen, schließen die Aufnahmen direkt aneinander an.

Auf der äußeren Oberfläche des Substrats beträgt die Dicke der ZrO_2 Schicht ungefähr 110 nm, sodass gefolgert werden kann, dass das Wachstum der Schicht auf Ni/8YSZ dem Wachstum auf Silizium/ SiO_2 entspricht.

Das beschichtete Ni/8YSZ Substrat wird in einer Ar/H_2 Atmosphäre erst für 10 Stunden, dann erneut für 150 Stunden auf 800 °C geheizt, um das Verhalten der ZrO_2 Schicht für eine längere Zeit unter SOFC Betriebsbedingungen und bei einem Thermozyklus zu untersuchen. Ein Ablösen der Schicht, eine Einformung (Kugelbildung) aufgrund einer Minimierung der Oberflächenenergie und eine Rissbildung in der Schicht beim Thermozyklieren würden die Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht deutlich verringern. In Abbildung 6.15 ist eine SE-REM-Aufnahme einer Bruchfläche des beschichteten Ni/8YSZ Substrats nach dem Heizen auf 800 °C dargestellt.

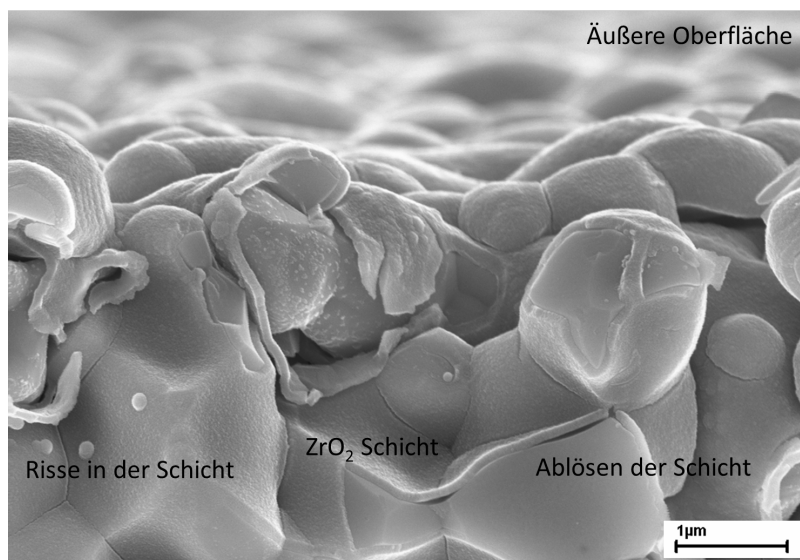


Abbildung 6.15: Sekundärelektronen-REM-Aufnahme einer Bruchfläche eines beschichteten Ni/8YSZ Substrats. Trotz teilweiser Ablösung und Rissbildung ist die ZrO_2 Schicht stabil.

Wie zu sehen, ist die ZrO_2 Schicht noch vorhanden, eine Kugelbildung hat nicht stattgefunden. Des Weiteren ist ein leichtes Ablösen der Schicht sowie Risse in der Schicht an Grenzflächen einzelner Ni/8YSZ Körner zu erkennen. Diese entstehen eventuell aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Materialien oder aufgrund der Kristallisation der ZrO_2 Schicht. Eine Rissbildung in der Schicht während des Brechens des Substrats ist unwahrscheinlich, da ohne ein Heizen

des Substrats auf 800 °C in Abbildung 6.14 keine Risse entdeckt wurden. Insgesamt kann die ZrO₂ Schicht unter SOFC Betriebsbedingungen aber als stabil angesehen werden.

6.3.2 Vergleich zwischen dem gemessenen Beschichtungsprofil und der theoretischen Vorhersage

Die Dicke der im ALD Prozess abgeschiedenen ZrO₂ Schicht kann mittels Gleichung 5.32 berechnet und anhand SE-REM-Aufnahmen einer Bruchfläche (siehe Abbildung 6.14) eines beschichteten, foliengegossenen Ni/8YSZ Substrats gemessen werden. In Abbildung 6.16 sind die gemessenen Schichtdicken (blaue Kreuze) und zwei berechnete Beschichtungsprofile (durchgezogene Linien) mit den entsprechenden Unsicherheiten (gestrichelte Linien) dargestellt. Wie zu sehen, werden für unterschiedliche Tiefen im porösen Substrat gleiche ZrO₂ Schichtdicken gemessen und umgekehrt. Diese Streuung der Messwerte entsteht wahrscheinlich aufgrund lokal unterschiedlicher Porositäten, Tortuositäten und Porenradien des Substrats sowie aufgrund eines Brechens der ZrO₂ Schicht nicht parallel zur Bruchfläche des Substrats. Die Berechnung des Beschichtungsprofils in Abbildung 6.16 links wird mit den Parametern aus Tabelle 5.1 (Werte für ein foliengegossenes Ni/8YSZ Substrat) und Tabelle 5.2 durchgeführt. Die Beschichtungsparameter entsprechen denen aus Abschnitt 6.3.1 (Substrattemperatur = 200 °C, Einlasszeit der Precursoren = 10 s, 1135 Zyklen, GPC = 0,93 Å/Zyklus usw.). Die Konzentration der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats ($c_P(t, x = 0)$) sowie die Reaktionswahrscheinlichkeit s werden für die Berechnung an das gemessene Beschichtungsprofil angepasst ($c_P(t, x = 0) = (1,1 \pm 0,4) \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $s = (2 \pm 1) \times 10^{-4}$), da diese nicht bekannt sind (s) oder nur eine obere Grenze angegeben werden kann (c_P).

Die Konzentration der Precursormoleküle kann auch aus dem Dampfdruck des Precursors TEMAZ innerhalb des Bubblers (1,2 Pa TEMAZ Dampfdruck [MNC09] bei einer Bublbertemperatur von 30 °C) berechnet werden, falls das Trägergas (Argon) mit TEMAZ gesättigt ist. In diesem Fall ($c_P(t, x = 0) = (2,9 \pm 0,3) \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$) stimmt das berechnete Beschichtungsprofil (Abbildung 6.16 rechts) allerdings nicht mit den gemessenen ZrO₂ Schichtdicken überein. Diese Diskrepanz kann zum einen durch eine unvollständige Sättigung des Trägergases mit dem Precursor und eine dadurch geringere Konzentration der Precursormoleküle in der Prozesskammer erklärt werden. Zum anderen kann auch der Transport des Precursors von der Verteilerplatte im Deckel der Prozesskammer zum Substrat zu einer zeitlich verzögerten Diffusion der Precursormoleküle im Substrat und damit zu der geringeren Beschichtungstiefe führen.

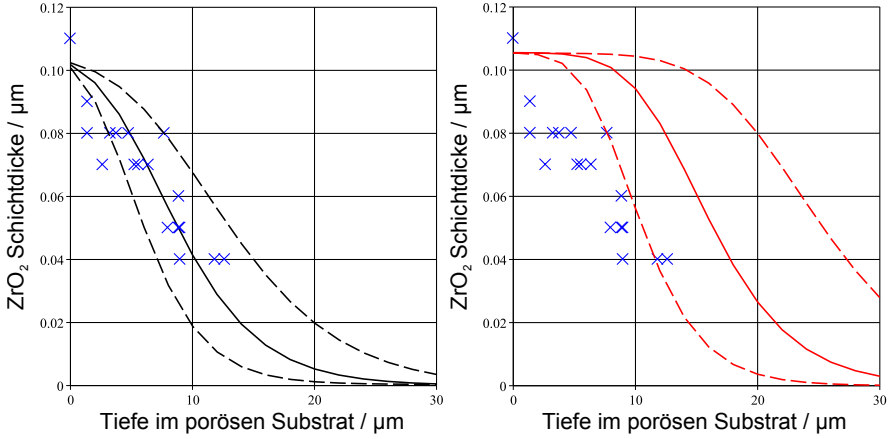


Abbildung 6.16: Gemessene ZrO_2 Schichtdicken (blaue Kreuze) in einem foliengegossenen Ni/8YSZ Substrat und zwei berechnete Beschichtungsprofile (durchgezogene Linien) mit den entsprechenden Unsicherheiten (gestrichelte Linien). Links: Berechnetes Beschichtungsprofil mit Anpassung der Konzentration der Precursormoleküle $c_p(t, x = 0) = 1,1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und der Reaktionswahrscheinlichkeit $s = 2 \times 10^{-4}$ an die gemessenen Schichtdicken. Rechts: Berechnetes Beschichtungsprofil mit einer Konzentration der Precursormoleküle von $c_p(t, x = 0) = (2,9 \pm 0,3) \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ($\hat{=}$ Dampfdruck von TEMAZ bei 30°C).

Die gemessenen ZrO_2 Schichtdicken einer weiteren Innenbeschichtung eines foliengegossenen, porösen Ni/8YSZ Substrats sind für zwei verschiedene Stellen des Substrats in Abbildung 6.17 gezeigt. Zusätzlich ist das angepasste Beschichtungsprofil aus Abbildung 6.16 links mit dargestellt. Wie zu sehen, ist bei beiden gemessenen Beschichtungsprofilen die Beschichtungstiefe geringer als die Beschichtungstiefe aus Abbildung 6.16. Des Weiteren unterscheiden sich die beiden Beschichtungsprofile auch untereinander, obwohl diese am selben Substrat an verschiedenen Stellen gemessen wurden. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung ist eine inhomogene Mikrostruktur des foliengegossenen Substrats und damit ein ortsabhängiger Knudsen-Diffusionskoeffizient der Precursormoleküle. In diesem Fall ist die Unsicherheit des gemessenen Beschichtungsprofils größer als die Streuung der Messwerte innerhalb des gemessenen Beschichtungsprofils. Die Innenbeschichtung in Abbildung 6.17 wurde später durchgeführt als die Innenbeschichtung in Abbildung 6.16. Eine geringere Menge TEMAZ im Bubbler und damit ein geringerer Sättigungsgrad des Precursordampfes im Trägergas könnte bei später durchgeführten Innenbeschichtungen zu geringeren Beschichtungstiefen führen.

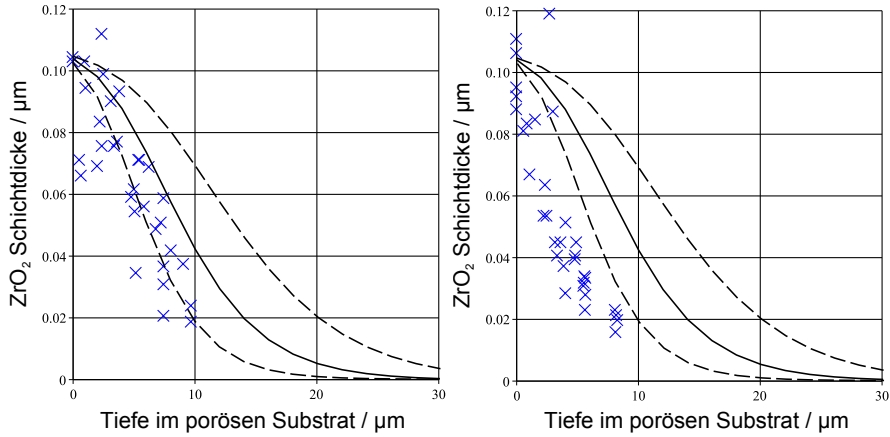


Abbildung 6.17: Gemessene ZrO_2 Schichtdicken (blaue Kreuze) in einem foliengegossenen Ni/8YSZ Substrat und angepasstes Beschichtungsprofil (durchgezogene Linie) mit den entsprechenden Unsicherheiten (gestrichelte Linien) aus Abbildung 6.16.

Die theoretische Vorhersage der Modellierung der Atomlagenabscheidung kann überprüft werden, indem warmgepresste Ni/8YSZ Substrate beschichtet werden, da diese eine andere Mikrostruktur aufweisen als foliengegossene Ni/8YSZ Substrate. Für die Berechnung des Beschichtungsprofils werden die Parameter aus Tabelle 5.1 (Werte für ein warmgepresstes Ni/8YSZ Substrat) und Tabelle 5.2 verwendet. Analog zur Innenbeschichtung der foliengegossenen Ni/8YSZ Substrate werden die Beschichtungsparameter aus Abschnitt 6.3.1 zur Schichtabscheidung gewählt (Substrattemperatur = 200 °C, Einlasszeit der Precursoren = 10 s, 1200 Zyklen, GPC = 0,93 Å/Zyklus usw.). Die Konzentration der Precursormoleküle außerhalb des porösen Substrats und die Reaktionswahrscheinlichkeit entsprechen den angepassten Werten von $c_P(t, x = 0) = 1,1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und $s = 2 \times 10^{-4}$ für ein foliengegossenes Substrat. Da für die Berechnung der ZrO_2 Schichtdicke kein Wert neu angepasst wird, sondern nur die veränderte Mikrostruktur des Substrats in die Berechnung einbezogen wird, stellt die berechnete ZrO_2 Schichtdicke eine Vorhersage des ALD Modells dar.

Die unterschiedliche Mikrostruktur der warmgepressten Substrate beeinflusst gemäß Gleichung 5.36 über den Knudsen-Diffusionskoeffizienten, D_K , und über das Verhältnis aus aktiver Oberfläche des Mediums und Gasvolumen, γ , die Tiefe der Beschichtung. Die Steigung des Beschichtungsprofils wird durch die Reaktionswahrscheinlichkeit s festgelegt und sollte für warmgepresste und foliengegossene Substrate gleich sein, da gemäß Abschnitt 6.3.1 das Wachstum der ZrO_2 Schicht unabhängig vom Substratma-

terial ist (zumindest für Silizium/SiO₂ und Ni/8YSZ) und zusätzlich beide Substrate aus den gleichen Materialien (Ni und 8YSZ) bestehen. In Abbildung 6.18 sind die gemessenen ZrO₂ Schichtdicken und die theoretische Vorhersage des ALD Modells für warmgepresste Substrate dargestellt. Wie zu sehen, stimmt sowohl die Vorhersage der Beschichtungstiefe als auch die Vorhersage der Steigung des Beschichtungsprofils im Rahmen der Unsicherheit mit dem gemessenen Profil der ZrO₂ Schichtdicken überein und mit Hilfe des ALD Modells können somit experimentelle Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit vorhergesagt werden. Weitere Parameter wie die Mikrostruktur des Substrats und die Precursoren müssen variiert werden, um das ALD Modell abschließend zu verifizieren.

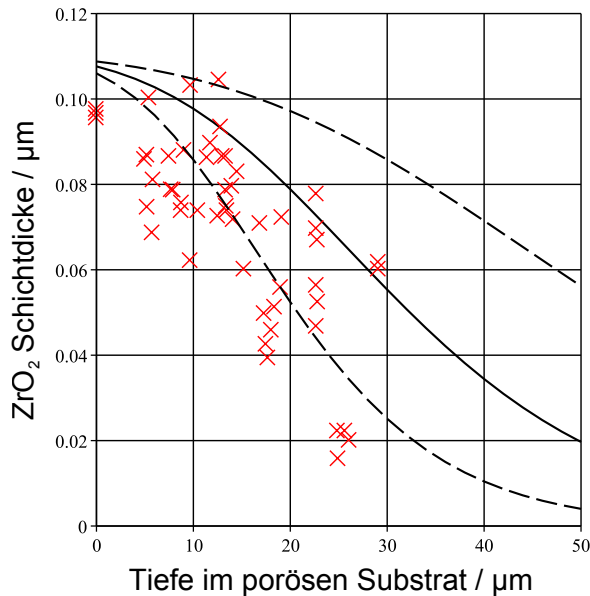


Abbildung 6.18: Gemessene ZrO₂ Schichtdicken (rote Kreuze) in einem warmgepressten Ni/8YSZ Substrat und theoretische Vorhersage des ALD Modells (durchgezogene Linie) mit den entsprechenden Unsicherheiten (gestrichelte Linien).

In dem ALD Modell werden Precursordiffusion und Reaktionskinetik zweiter Ordnung kombiniert, um die Atomlagenabscheidung zu beschreiben. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht innerhalb eines porösen Substrats kann in Abhängigkeit von der Precursor-Einlasszeit, den Eigenschaften des verwendeten Precursors (wie dem Dampfdruck, Größe und Masse) und der Mikrostruktur des Substrats vorhergesagt werden. Für große

Precursormoleküle wird die Oberfläche schneller abgesättigt und der GPC ist kleiner. Ein hoher Dampfdruck des Precursors führt ebenfalls zu einer schnelleren Absättigung, wohingegen ein niedriger Dampfdruck und eine große Substratoberfläche eine vollständige Beschichtung der inneren Oberfläche des Substrats erschwert. Andere Precursoren und poröse Substrate können genutzt werden, um das ALD Modell zu verifizieren und Limitationen zu finden. Das Modell beschreibt nur einen idealen ALD Prozess ohne Desorption des Precursors, andere Transportmechanismen als Diffusion oder einen Precursorfluss in der Prozesskammer zu berücksichtigen. In zukünftigen Arbeiten sollte das ALD Modell entsprechend erweitert werden und in Systemen überprüft werden, in denen diese Aspekte wichtig sind.

6.3.3 Beispiele für Fehlerquellen: Ungenügende Separation der Precursoren und Suche nach Beschichtung

Wie in Abschnitt 6.3.2 erläutert, kann mit dem ALD Modell die Dicke der abgeschiedenen Schicht innerhalb eines porösen Substrats vorhergesagt werden. Dabei ist eine grundlegende Voraussetzung die Selbstlimitierung der ablaufenden Reaktionen bei der Schichtabscheidung, da dies die Atomlagenabscheidung auszeichnet und von der normalen chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) unterscheidet. Für eine Selbstlimitierung ist es notwendig, die beiden Precursoren getrennt in die Prozesskammer einzulassen und vor Einlass des zweiten Precursors alle nicht-chemisorbierten Moleküle des ersten Precursors aus der Prozesskammer zu entfernen.

In Abbildung 6.19 sind die gemessenen ZrO_2 Schichtdicken einer Innenbeschichtung eines warmgepressten, porösen Ni/8YSZ Substrats zusammen mit dem berechneten Beschichtungsprofil dargestellt. Die Einlasszeit der Precursoren TEMAZ und O_2 beträgt jeweils 170 s, die Evakuierzeit nach TEMAZ- und O_2 -Einlass beträgt 10 s und die Spülzeit nach TEMAZ/ O_2 beträgt 8 s/5 s. Die Einlasszeit der Precursoren ist damit deutlich höher als die Evakuierzeit/Spülzeit nach dem Precursoreinlass. Die ZrO_2 Schichtdicke auf dem Silizium-Wafer beträgt bei einem GPC von $(1,40 \pm 0,03) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ nach 850 Zyklen ungefähr 120 nm. Für die Berechnung des Beschichtungsprofils werden die Werte aus Tabelle 5.1 (Werte für ein warmgepresstes Ni/8YSZ Substrat) und Tabelle 5.2 verwendet, mit einer Konzentration der Precursormoleküle von $c_P(t, x = 0) = 1,1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und einer Reaktionswahrscheinlichkeit von $s = 2 \times 10^{-4}$. Wie in Abbildung 6.19 zu sehen, stimmen die gemessenen ZrO_2 Schichtdicken und das berechnete Beschichtungsprofil nicht überein. Die im Substrat abgeschiedene ZrO_2 Schicht ist dicker als auf dem Silizium-Wafer und das Substrat ist nicht tief genug beschichtet. Diese

Unstimmigkeiten lassen sich durch eine zu kurze Evakuier- und/oder Spülzeit erklären: Wenn überschüssige Precursormoleküle nicht aus dem porösen Substrat entfernt werden, reagieren diese mit dem zweiten Precursor und bilden unkontrolliert und ohne Selbstlimitierung der Reaktionen eine ZrO_2 Schicht auf der Oberfläche. Die Dicke der ZrO_2 Schicht hängt dabei von der Menge der beiden Precursoren in der Gasphase ab. Da die beiden Precursoren unkontrolliert miteinander reagieren, werden diese aus der Gasphase entfernt und können nicht weiter in das Substrat diffundieren. Daher ist die Beschichtungstiefe geringer als vorherberechnet. Neben einer zu kurzen Evakuier- und/oder Spülzeit tragen auch die auftretenden CVD Effekte bei hohen Precursor-Einlasszeiten (siehe Abschnitt 6.2.2) zu einer Abweichung der Schichtabscheidung vom idealen ALD Verhalten bei.

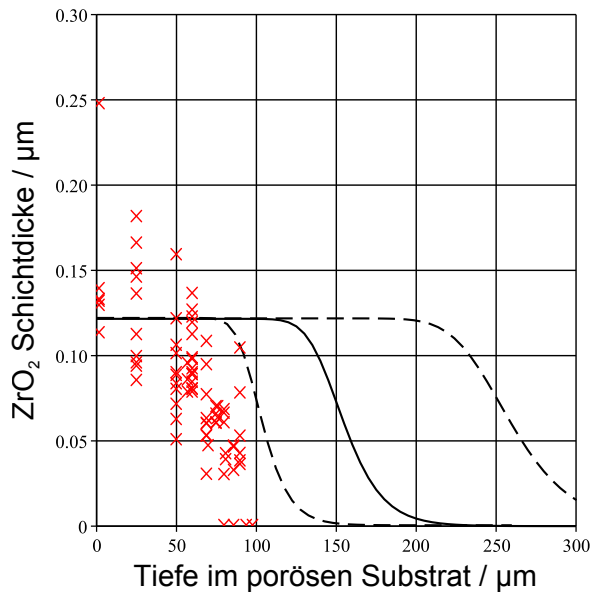


Abbildung 6.19: Gemessene ZrO_2 Schichtdicken (rote Kreuze) in einem warmgepressten Ni/8YSZ Substrat und berechnetes Beschichtungsprofil (durchgezogene Linie) mit den entsprechenden Unsicherheiten (gestrichelte Linien). Die Einlasszeit der Precursoren ist mit jeweils 170 s deutlich höher als die Evakuierzeit mit jeweils 10 s und die Spülzeit mit 8 s nach TEMAZ-Einlass und 5 s nach O_2 -Einlass.

Die Morphologie der abgeschiedenen Schicht wird ebenfalls durch eine ungenügende Separation der beiden Precursoren beeinflusst. Während die ZrO_2 Schicht bei einer nahezu idealen Atomlagenabscheidung in Abschnitt 6.3.1 offenbar gleichmäßig und dicht

ist (Abbildung 6.14), wächst die Schicht bei der Existenz von CVD Effekten teilweise in Kolonnen auf. Dieses Kolonnenwachstum ist in Abbildung 6.20 dargestellt und führt zu einer weniger dichten ZrO_2 Schicht. Die Kristallstruktur der ZrO_2 Kolonnen ist unbekannt, allerdings sollte die ZrO_2 Schicht in diesem Fall nicht amorph sein, da in Kolonnen meist eine Vorzugsrichtung existiert.

Bei normalen CVD Prozessen wird die Mikrostruktur der Schicht durch die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion und die Flächenstoßrate neuer Moleküle auf der Oberfläche bestimmt [BSL88]. Falls die Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche sehr schnell ist ($\hat{=}$ hohe Substrattemperatur), können die Moleküle die energetisch günstigste Position finden, bevor neue Moleküle auf der Oberfläche auftreffen und es kann ein epitaktisches Wachstum stattfinden. Bei einer höheren Flächenstoßrate ($\hat{=}$ höhere Übersättigung der Precursoren) und einer langsameren Oberflächendiffusion wird die Schicht in Kolonnen abgeschieden.

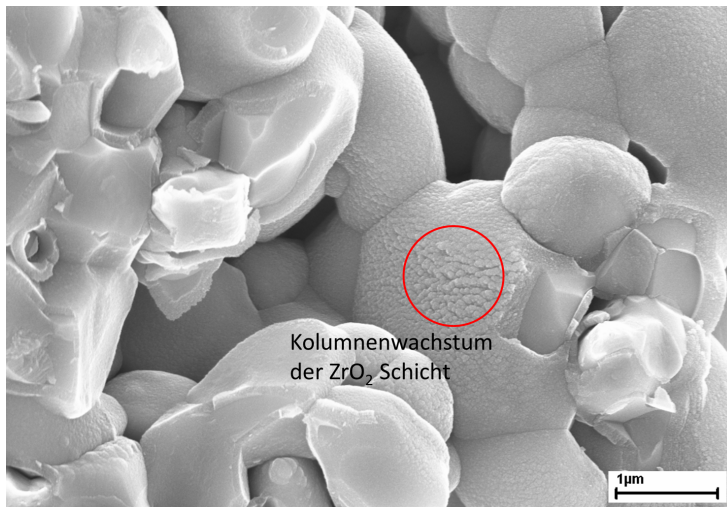


Abbildung 6.20: Sekundärelektronen-REM-Aufnahme einer Bruchfläche eines beschichteten Ni/8YSZ Substrats. Die Einlasszeit der Precursoren ist mit jeweils 170 s deutlich höher als die Evakuierzeit mit jeweils 10 s und die Spülzeit mit 8 s nach TEMAZ-Einlass und 5 s nach O_2 -Einlass. Die Schicht wird teilweise in Kolonnen abgeschieden, da die beiden Precursoren ungenügend separiert sind und CVD Effekte auftreten.

Bei einer noch höheren Übersättigung und einer sehr limitierten Oberflächendiffusion haben die Moleküle auf der Oberfläche keine Zeit weit genug zu diffundieren und es entsteht eine sehr feine, äquiaxiale Mikrostruktur der Schicht. Da die Substrattempe-

ratur mit 200 °C sehr gering ist und durch eine zu kurze Evakuier- und/oder Spülzeit eine gewisse Übersättigung der Precursoren existiert, ist ein Kolumnenwachstum der Schicht verständlich.

Neben einer unkontrollierten Schichtabscheidung kann auch die Schichtdickenmessung selbst zu einer Diskrepanz zwischen theoretischem und gemessenem Beschichtungsprofil führen. Dies ist an einer Al_2O_3 Abscheidung mit den Precursoren TMA und H_2O sichtbar: Bei einer Substrattemperatur (Ni/8YSZ Substrat) von 300 °C [Puu05] werden die Precursoren für jeweils 10 s in die Prozesskammer eingelassen. Analog zum TDMAT/ H_2O Prozess werden nach H_2O -Einlass mehrere Spülzyklen durchgeführt, um auch physisorbierte H_2O Moleküle aus dem porösen Ni/8YSZ Substrat und der Prozesskammer zu entfernen. In Abbildung 6.21 ist das gemessene Al_2O_3 Beschichtungsprofil im Substrat dargestellt. Wie zu sehen, ist das poröse Ni/8YSZ Substrat ungefähr 15 μm bis 25 μm tief beschichtet.

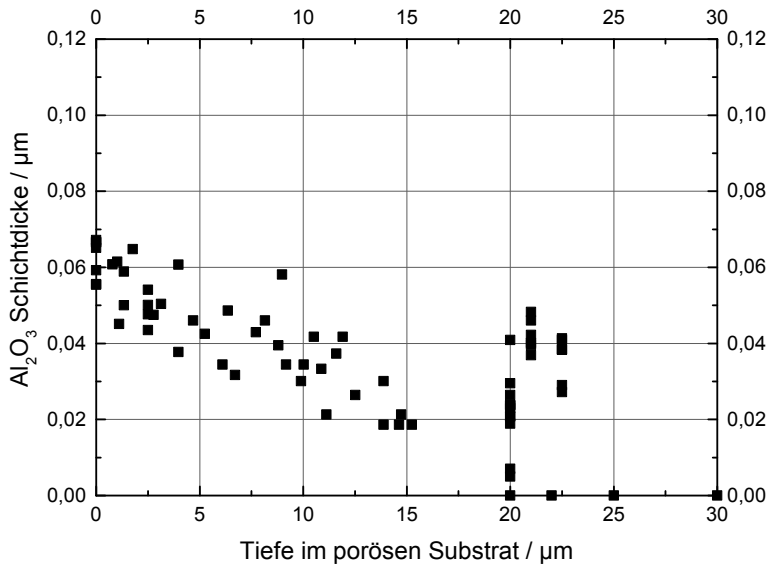


Abbildung 6.21: Gemessene Al_2O_3 Schichtdicken in einem foliengegossenen Ni/8YSZ Substrat. Durch eine Suche mittels REM nach noch sichtbarer Beschichtung in 20 μm bis 25 μm Tiefe wird das Beschichtungsprofil statistisch verzerrt.

Die erste Hälfte des Beschichtungsprofils (bis 15 μm) entsteht durch eine Untersuchung einer Bruchfläche des Substrats im REM von der Oberfläche der Probe kontinuierlich tiefer in die Probe hinein, analog zu Abbildung 6.14. Bei der zweiten Hälfte des

Beschichtungsprofils (20 μm bis 25 μm in Abbildung 6.21) wird in 20 μm bis 25 μm Tiefe des Substrats an verschiedenen Stellen nach noch sichtbarer Beschichtung gesucht. Durch diese subjektiv beeinflusste Suche nach noch sichtbarer Beschichtung kann das Beschichtungsprofil statistisch verzerrt werden und es entsteht eine Überschätzung der Beschichtungsdicke und damit der Beschichtungstiefe. Dies verursacht dann einen Unterschied zwischen gemessenem und berechnetem Beschichtungsprofil.

6.4 Reoxidation von Ni/8YSZ Substraten und Halbzellen mit ALD Schutzschicht

Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, ist die Innenbeschichtung poröser Ni/8YSZ Substrate mittels ALD möglich und kann durch die Modellierung aus Kapitel 5 vorhergesagt werden. In diesem Abschnitt wird die Stabilität der ALD Schutzschicht, die Qualität des Oxidationsschutzes und die Rissbildung im Elektrolyt bei Reoxidation der beschichteten Ni/8YSZ Substrate und Halbzellen untersucht. Dazu werden die Ni/8YSZ Substrate mehrmals bei 800 °C für 15 Minuten in Luft reoxidiert und in Ar/H₂ reduziert (mehrere Redoxzyklen).

6.4.1 Stabilität der ZrO₂ Schutzschicht

Die ZrO₂ Schutzschicht wird nach Reoxidation des beschichteten Ni/8YSZ Substrats mittels REM analysiert, um die Stabilität der Schicht zu untersuchen. In Abbildung 6.22 ist oben eine RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs mit einer EDX Kartierung des Elements Zirkonium in rot und unten eine SE-REM-Aufnahme einer Bruchfläche des beschichteten Substrats im reoxidierten Zustand nach zwei Redoxzyklen (oben) und nach 17 Redoxzyklen (unten) dargestellt. Wie durch die EDX Kartierung zu sehen, ist die ZrO₂ Schicht nach zwei Redoxzyklen noch auf den Ni/NiO Körnern vorhanden.

In einer SE-REM-Aufnahme einer Bruchfläche des Substrats nach einem Redoxzyklus (nicht gezeigt) sind an einigen Stellen Risse in der Schicht und ein Ablösen der Schicht vom Substrat zu erkennen. Im Vergleich zu dem Zustand der ZrO₂ Schicht nach dem Heizen des Substrats für 160 Stunden auf 800 °C in einer Ar/H₂ Atmosphäre (siehe Abbildung 6.15), sind die Risse und das Ablösen der Schicht stärker ausgeprägt. Dies kann neben der Kristallisation der ZrO₂ Schicht und den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Materialien zusätzlich durch eine teilweise Reoxidation der beschichteten Ni Körner und der damit verbundenen Expansion der Ni/NiO Körner verursacht werden.

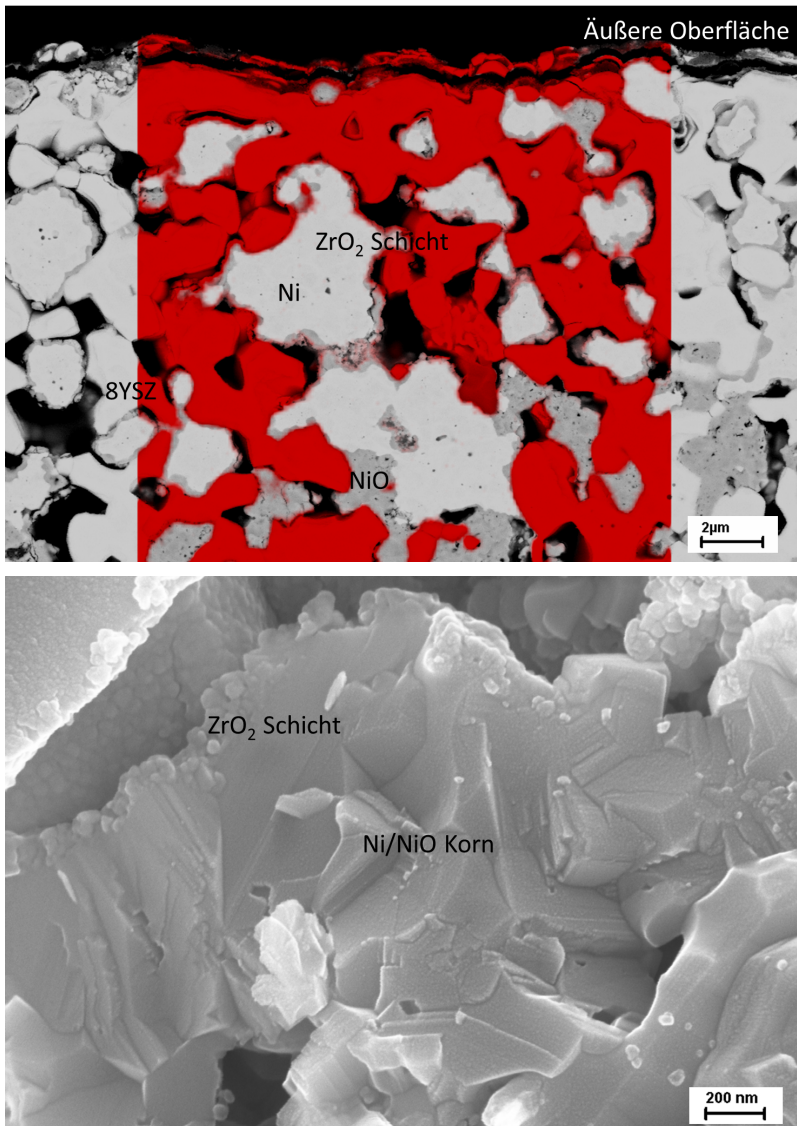


Abbildung 6.22: RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs mit einer EDX Kartierung des Elements Zirkonium in rot (oben) und eine SE-REM-Aufnahmen einer Bruchfläche (unten) des beschichteten Substrats im reoxidierten Zustand nach zwei Redoxzyklen (oben) und nach 17 Redoxzyklen (unten). Die ZrO_2 Schicht ist nach der Reoxidation noch auf den Ni/NiO Körnern vorhanden.

Auch nach 17 Redoxzyklen (Abbildung 6.22 unten) befindet sich die ZrO_2 Schicht zumindest teilweise noch auf den Ni/NiO Körnern. Die körnige, kugelförmige Struktur der ZrO_2 Schicht entsteht wahrscheinlich aufgrund einer Minimierung der Oberflächenenergie. Neben der hier gezeigten SE-REM-Aufnahme werden nach 17 Redoxzyklen auch Stellen gefunden, an denen die ZrO_2 Schicht auf einem Ni/NiO Korn sehr viele ungefähr 10 nm bis 30 nm große Risse aufweist und Ni/NiO Körner fast ohne ZrO_2 Schicht vorliegen.

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen wird die ZrO_2 Schutzschicht auf einem Ni/NiO Korn nach 17 Redoxzyklen mittels TEM analysiert, um die Nanostruktur, die Kristallstruktur und eine Interdiffusion zwischen ZrO_2 und Ni/NiO zu untersuchen. In Abbildung 6.23 sind links die ungefähr 100 nm dicke ZrO_2 Schicht und ein Übergangsbereich auf der NiO Schicht eines teilweise oxidierten Ni Korns dargestellt. Wie in Abbildung 6.23 rechts genauer zu sehen, weist die ZrO_2 Schicht sowohl amorphe Anteile als auch verschieden orientierte Nano-Kristallite mit einer Größe von 15 nm bis 30 nm auf. Gemäß Abschnitt 6.2.3 kristallisiert die nach dem Abscheiden amorphe ZrO_2 Schicht beim Heizen des Substrats auf 800 °C und die Kristallite wachsen wahrscheinlich mit der Dauer des Heizens und der Anzahl Redoxzyklen. Aufgrund der Nano-Kristallite hat die ZrO_2 Schicht eventuell bessere mechanische Eigenschaften, wie eine erhöhte Risszähigkeit, als makro- oder mikro-kristallines ZrO_2 .

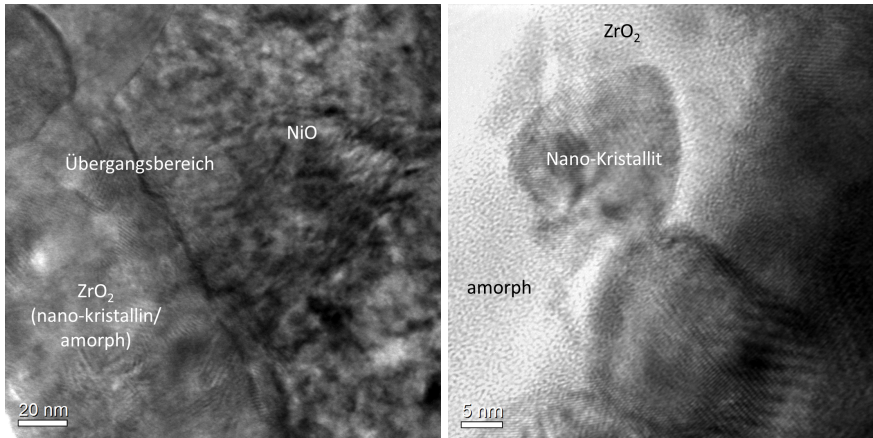


Abbildung 6.23: Links: ZrO_2 Schicht auf der NiO Schicht eines teilweise oxidierten Ni Korns und ein Teil einer Pore in der unteren, linken Ecke. Die ZrO_2 Schicht ist nano-kristallin und amorph. Rechts: In der Vergrößerung der ZrO_2 Schicht sind Nano-Kristallite und amorphes ZrO_2 sichtbar.

In den untersuchten Bereichen werden weder Nano-Risse noch Nano-Poren in der ZrO_2 Schicht, der NiO Schicht oder der Grenzfläche zwischen ZrO_2 und NiO gefunden, sodass gefolgert wird, dass diese Schichten größtenteils dicht sind. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, entsteht bei der Reoxidation von Ni Körnern eine geschlossene Porosität im Ni/-NiO Korn, da die Ni^{2+} Diffusion zur NiO-Gas-Grenzfläche schneller ist als die O^{2-} Diffusion zur NiO-Ni-Grenzfläche [Atk85, SCA08]. Die hier gefundene dichte NiO Schicht lässt sich eventuell durch einen geringeren Sauerstoffpartialdruck an der NiO- ZrO_2 -Grenzfläche im Vergleich zur NiO-Gas-Grenzfläche und eine dadurch veränderte Reoxidation erklären. Da mittels TEM nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Probe untersucht wird, können die charakterisierten Bereiche auch nicht repräsentativ sein.

In Abbildung 6.24 ist oben eine EDX Linien-Abtastung der Grenzfläche zwischen ZrO_2 und NiO dargestellt. Wie zu sehen, existiert ein ungefähr 18 nm breiter Übergangsbereich, in dem sowohl ein Signal von Ni als auch von Zr vorhanden ist. In einer zweiten EDX Linien-Abtastung wird ein ähnlicher Übergangsbereich mit einer Breite von ungefähr 14 nm gefunden. Dieser Übergangsbereich entspricht einer Interdiffusionszone und der Bildung eines Mischkristalls [ND61, CRR00] oder einer Reaktionszone zwischen ZrO_2 und NiO. In Abbildung 6.24 ist unten ein Übergangsbereich in einer hohen Vergrößerung dargestellt. Wie zu sehen, besitzt der Übergangsbereich eine andere Struktur als die ZrO_2 und NiO Schicht und ist ungefähr 10 nm breit. Die unterschiedliche Struktur stimmt eventuell mit der Interdiffusions- oder Reaktionszone überein. Eine Interdiffusion von ZrO_2 und NiO kann die Anbindung der ZrO_2 Schicht verbessern und ist daher vorteilhaft für die Anwendung der ZrO_2 Schicht als Oxidationsschutz. Falls die Interdiffusion von ZrO_2 und NiO durch amorphes ZrO_2 im Vergleich zu kristallinem ZrO_2 begünstigt ist, ist das ALD Verfahren gut für die Abscheidung der ZrO_2 Schutzschicht geeignet, da diese amorph abgeschieden wird. An der Grenzfläche zwischen ZrO_2 und 8YSZ, ungefähr bis 10 nm von der Grenzfläche entfernt, wird ebenfalls mittels EDX ein geringes Signal von Yttrium in der ZrO_2 Schicht und damit eine Diffusion von Yttrium in die ZrO_2 Schicht gefunden.

Die Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht auf NiO nach 17 Redoxzyklen wird bestimmt, indem die an den Gittern gebeugten Elektronen für den Bildkontrast verwendet werden. Zu dem erhaltenen Beugungsbild trägt neben dem kristallinen Anteil der ZrO_2 Schicht zusätzlich ein Teil der NiO Schicht und der Übergangsbereich zwischen ZrO_2 und NiO bei.

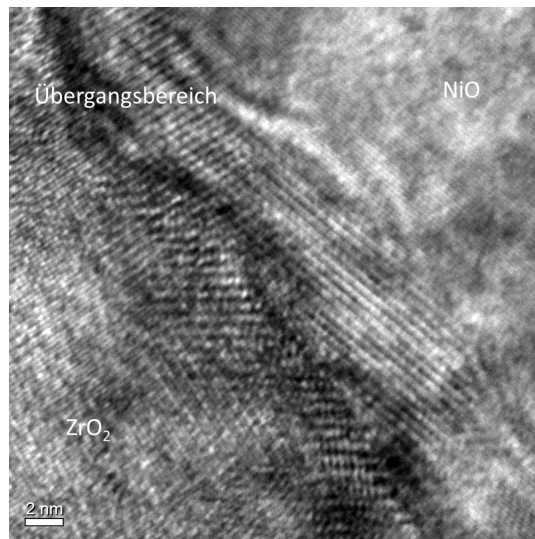
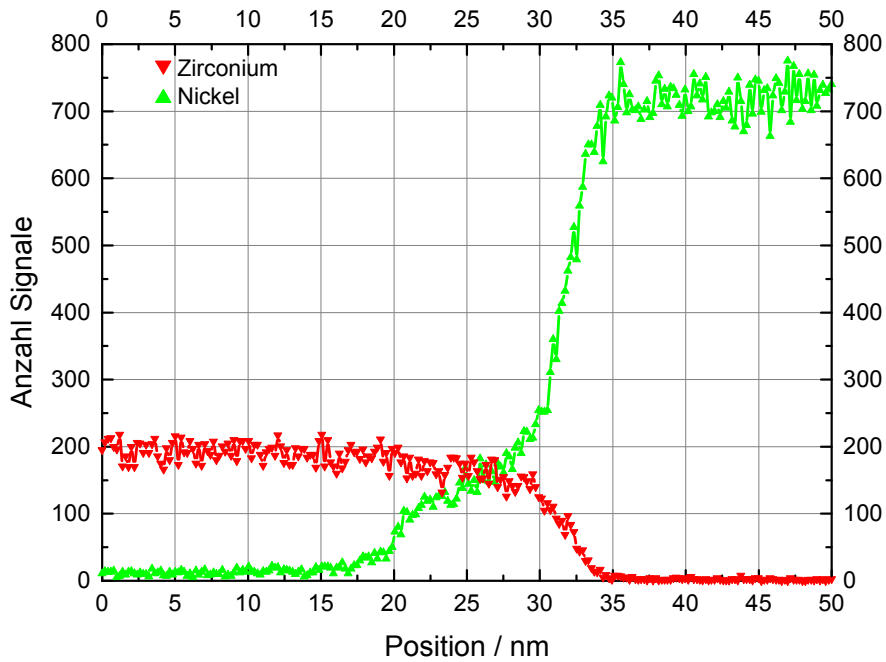


Abbildung 6.24: Oben: EDX Linien-Abtastung der Grenzfläche zwischen ZrO₂ und NiO. Es existiert eine Interdiffusionszone oder eine Reaktionszone. Unten: Der Übergangsbereich weist eine andere Struktur auf als ZrO₂ und NiO. Diese Struktur entspricht eventuell der Interdiffusions- oder Reaktionszone.

Das Beugungsbild besteht aus ring-förmig angeordneten Reflexen, da die Elektronen an wenigen, verschieden orientierten Nano-Kristalliten gestreut werden und nicht an einem Einkristall (nur einzelne, scharfe Reflexe) oder an vielen, zufällig orientierten Kristalliten (vollständige Ringe als Reflexe). An die Reflexe werden mit Hilfe einer Hough-Transformation Ringe angepasst und aus deren Durchmesser D_{Ring} und der kalibrierten Kameralänge L_{Kamera} des verwendeten Transmissionselektronenmikroskops wird der Beugungswinkel θ berechnet. Aus dem Beugungswinkel, der Wellenlänge der Elektronen λ_e , gegeben durch die Beschleunigungsspannung, und der Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz lassen sich dann die Netzebenenabstände d_{Kristall} der Kristalle berechnen [Mit08a, Mit08b], welche von den Millerschen Indizes und dem Kristallsystem abhängen:

$$\frac{D_{\text{Ring}}}{2L_{\text{Kamera}}} = \tan(2\theta), \quad (6.2)$$

$$2d_{\text{Kristall}} \sin(\theta) = \lambda_e. \quad (6.3)$$

Diese Netzebenenabstände sind in Tabelle 6.2 für einige Ringe dargestellt (Spalte Netzebenenabstand Experiment). Die berechneten Netzebenenabstände werden mit Netzebenenabständen einiger Phasen aus der Datenbank ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) verglichen (Spalte Netzebenenabstand Datenbank), um die vorliegenden Phasen und die Kristallstruktur zu bestimmen (Spalte Phasen). Wie in Tabelle 6.2 zu sehen, werden monoklines ZrO₂ (m-ZrO₂, PDF:37-1484) und orthorhombisches Zr₃NiO (o-Zr₃NiO, PDF:01-081-0610) gefunden. Die Abweichung der berechneten Netzebenenabstände von den Netzebenenabstände aus der Datenbank (Spalte Δ Netzebenenabstand) ist mit maximal 2 % kleiner als die Unsicherheit der experimentellen Bestimmung der Netzebenenabstände von 3 % und die Netzebenenabstände stimmen somit sehr gut überein.

Zwei Ringe/Netzebenenabstände können nicht identifiziert werden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Artefakte der Messung wie eine Überbelichtung der CCD-Kamera, eine Mehrfach-Reflexion oder um Defekte auf Körnern. Die Reflexe der NiO Schicht sind nicht ring-förmig angeordnet, da das NiO Korn bezüglich des Elektronenstrahls nicht passend orientiert wurde. Die NiO Körner sollten aber in einer kubischen Kristallstruktur vorliegen (siehe auch Abschnitt 6.4.2).

Die gefundene Phase aus orthorhombischem Zr₃NiO entspricht wahrscheinlich dem Übergangsbereich zwischen ZrO₂ und NiO und bei dem Übergangsbereich handelt es sich somit um eine Reaktionszone zwischen ZrO₂ und NiO.

Tabelle 6.2: Phasenanalyse der ZrO_2 Schicht und des Übergangsbereichs zwischen ZrO_2 und NiO durch ein Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände mit Netzebenenabständen aus der Datenbank ICSD. Es werden monoklines ZrO_2 (m- ZrO_2 , PDF:37-1484) und orthorhombisches Zr_3NiO (o- Zr_3NiO , PDF:01-081-0610) gefunden.

Ring	(hkl)	Netzebenenabstand d_{Kristall} / \AA		$\Delta d_{\text{Kristall}}$		Phasen
		Experiment	Datenbank	\AA	%	
1	(021)	4,633	4,661	0,028	0,6	o- Zr_3NiO
2		3,904				nicht identifizierbar
3	(011)	3,642	3,639	-0,003	-0,1	m- ZrO_2
4	(022)	3,420	3,427	0,007	0,2	o- Zr_3NiO
5	(111)	3,070	3,012	-0,058	-1,9	o- Zr_3NiO
6	(111)	2,867	2,841	-0,026	-0,9	m- ZrO_2
7	(002)	2,525	2,540	0,015	0,6	m- ZrO_2
8	(131)	2,420	2,382	-0,038	-1,6	o- Zr_3NiO
9	(120)	2,323	2,334	0,011	0,5	m- ZrO_2
10	(211)	2,044	2,020	-0,024	-1,2	m- ZrO_2
11	(133)	1,905	1,888	-0,017	-0,9	m- ZrO_2 /o- Zr_3NiO
12	(-122)	1,795	1,783	-0,012	-0,7	m- ZrO_2
13		1,741				nicht identifizierbar
14	(044)	1,717	1,713	-0,004	-0,2	o- Zr_3NiO
15	(-311)	1,655	1,652	-0,003	-0,2	m- ZrO_2
16	(-222)	1,582	1,582	0,000	0,0	m- ZrO_2
17	(-203)	1,532	1,539	0,007	0,5	m- ZrO_2
18	(-312)	1,487	1,496	0,009	0,6	m- ZrO_2
19	(080)	1,379	1,377	-0,002	-0,1	m- ZrO_2 /o- Zr_3NiO
20	(-223)	1,334	1,325	-0,009	-0,7	m- ZrO_2
21	(-313)	1,285	1,286	0,001	0,1	m- ZrO_2
22	(140)	1,257	1,265	0,008	0,6	m- ZrO_2
23	(033)	1,217	1,213	-0,004	-0,3	m- ZrO_2

Falls die Reaktionszone mit der Anzahl Redoxzyklen anwächst, könnte dies den Oxidationsschutz der ALD Schicht limitieren. In Abschnitt 6.2.3 wurde mittels XRD eine tetragonale oder kubische Kristallstruktur der ZrO_2 Schicht auf Nickel nach einem Heizen auf 800 °C in Ar/H_2 für 10 Stunden ermittelt, während hier monoklines ZrO_2 auf NiO nach 17 Redoxzyklen des porösen $\text{Ni}(\text{NiO})/\text{8YSZ}$ Substrats gefunden wird. Da die

ZrO₂ Schicht während der 17 Redoxzyklen für mehr als 400 Stunden auf einer Temperatur von 800 °C geheizt wird, sind die Nano-Kristallite wahrscheinlich soweit gewachsen, dass nicht die Oberflächenenergie und die Grenzflächenenergie, sondern die Volumenenergie die Kristallisation von ZrO₂ dominiert und sich die thermodynamisch stabile, monokline Kristallstruktur bildet.

6.4.2 Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht

Die Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht wird durch REM Analysen an Querschliffen untersucht, indem die Existenz von Ni und NiO in verschiedenen Teilen des Substrats nachgewiesen wird. Des Weiteren wird mittels XRD die relative Menge Ni und NiO im Substrat in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen bestimmt. In Abbildung 6.25 ist eine RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs des beschichteten und reoxidierten Substrats nach einem Redoxzyklus dargestellt. Das Substrat ist ungefähr 10 µm tief mit ZrO₂ beschichtet, das Beschichtungsprofil entspricht dem gemessenen Profil aus Abbildung 6.16 mit den Beschichtungsparametern aus Abschnitt 6.3.1 (Substrattemperatur = 200 °C, Einlasszeit der Precursoren = 10 s, Evakuierzeit nach Precursor-Einlass = 10 s usw.).

Neben hellen, glatt erscheinenden Körnern sind helle, rau erscheinende Körner mit einer dunklen Schicht und dunkle Körner mit einer schwammartigen Struktur zu erkennen. Gemäß EDX Analysen bestehen die hellen, glatt erscheinenden Körner aus Zirkonium und Sauerstoff, sodass gefolgert wird, dass es sich um 8YSZ handelt. Die hellen, rau erscheinenden Körner bestehen aus Nickel und sind von einer NiO Schicht umgeben. Bei den dunklen, schwammartigen Körnern handelt es sich um NiO. Die schwammartige Struktur der NiO Körner entsteht durch eine innere Porosität, wie sie in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt ist. Die NiO Körner befinden sich nur in der unteren Hälfte der Aufnahme, ungefähr 10 µm von der äußeren Oberfläche entfernt. Die Ni Körner mit einer NiO Schicht befinden sich vorzugsweise in der oberen Hälfte der Aufnahme, in den ersten 10 µm von der äußeren Oberfläche. Die ZrO₂ Beschichtung selbst ist teilweise als sehr dünne Schicht auf einigen 8YSZ Körnern zu erkennen. Da die Luft während des Reoxidationsexperiments von der Oberseite in die Probe eindringt, kann gefolgert werden, dass die ZrO₂ Schicht zum Teil vor Oxidation schützt. Die Schutzwirkung ist entsprechend der ZrO₂ Beschichtungstiefe auf ungefähr 10 µm limitiert. Wie an der NiO Schicht zu erkennen, sind die Ni Körner an der Oberfläche trotz der ZrO₂ Schicht etwas oxidiert. Gemäß Abschnitt 6.4.1 ist die ZrO₂ Schicht aber auch nach der Reoxidation noch auf den Ni/NiO Körnern vorhanden.

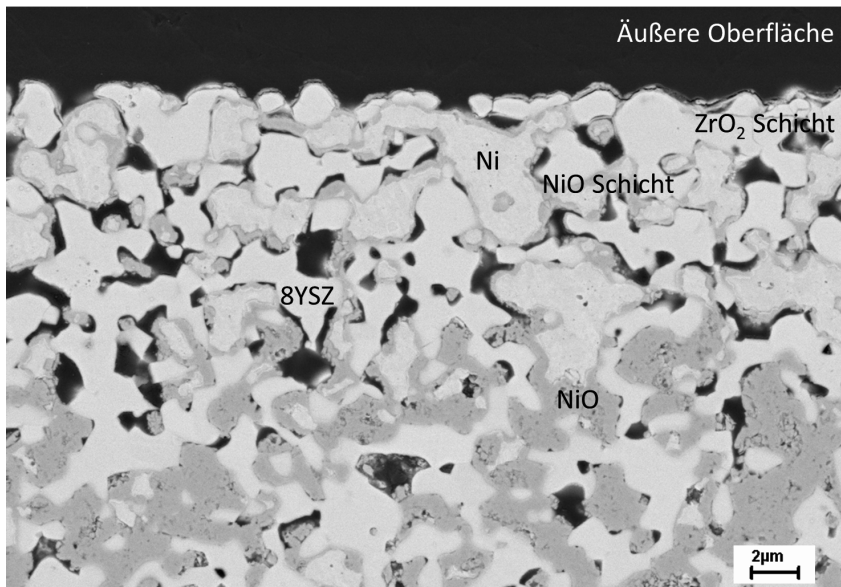


Abbildung 6.25: RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs des beschichteten und reoxidierten Substrats nach einem Redoxzyklus. Die NiO Körner befinden sich nur in der unteren Hälfte der Aufnahme, ungefähr 10 µm von der äußeren Oberfläche entfernt. Die Ni Körner mit einer NiO Schicht befinden sich vorzugsweise in der oberen Hälfte der Aufnahme, in den ersten 10 µm von der äußeren Oberfläche. Die ZrO₂ Schicht hat somit zum Teil vor Oxidation geschützt.

Nach dem zweiten Redoxzyklus ergibt sich mittels einer REM Analyse eines Querschliffs des Substrats das gleiche Ergebnis wie nach dem ersten Redoxzyklus, eine Quantifizierung der Qualität des Oxidationsschutzes ist durch REM Analysen aber nicht möglich. Der beschichtete Bereich des Substrats mit mehr Ni und weniger NiO und der unbeschichtete Bereich mit mehr NiO und weniger Ni ist auch durch eine EDX Kartierung in Abbildung 6.26 links erkennbar. In dieser Kartierung ist Nickel blau, Zirkonium rot und Sauerstoff gelb dargestellt. Aufgrund der Mischung von Sauerstoff mit Nickel bzw. Zirkonium wird NiO grün und 8YSZ orange abgebildet. Zusätzlich zu den zwei Bereichen des Substrats ist auch die NiO Schicht auf den Ni Körnern gut zu erkennen. In Abbildung 6.26 rechts ist eine weitere RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs eines beschichteten und reoxidierten Substrats mit einer EDX Kartierung dargestellt. Bei der Beschichtung des Substrats betrug die Einlasszeit der Precursoren TEMAZ und O₂ jeweils 170 s, die Evakuierzeit nach TEMAZ- und O₂-Einlass betrug jeweils 10 s und die Spülzeit nach TEMAZ/O₂ betrug 8 s/5 s. Da die Einlasszeit der Precursoren

deutlich höher ist als die Evakuierzeit/Spülzeit nach dem Precursoreinlass, wächst die ZrO_2 Schicht teilweise in Kolumnen auf (siehe Abschnitt 6.3.3). Im Vergleich zu Abbildung 6.26 links, sind in Abbildung 6.26 rechts sehr viele NiO Körner und sehr wenige Ni Körner im beschichteten und damit eigentlich geschützten Bereich zu erkennen. Dieser geringere Schutz vor Oxidation lässt sich durch das Kolumnenwachstum und die dadurch weniger dichte ZrO_2 Schicht erklären.

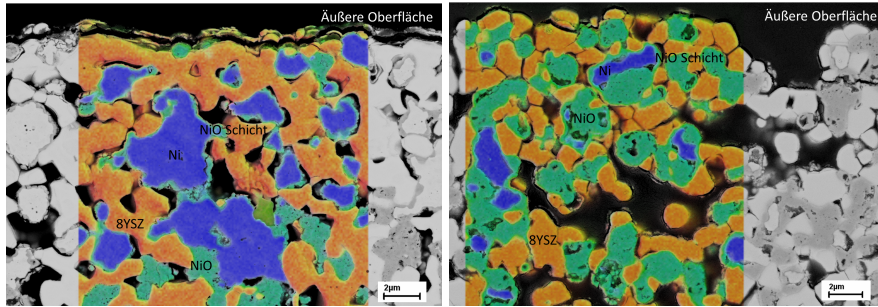


Abbildung 6.26: Links: RE-REM-Aufnahme eines Querschliffs des beschichteten und reoxidierten Substrats mit einer EDX Kartierung für Nickel (blau), NiO (grün) und 8YSZ (orange). Rechts: Selbe EDX Kartierung für ein Substrat bei dem die ZrO_2 Schicht in Kolumnen abgeschieden wurde und daher weniger vor Oxidation schützt.

Die Qualität des Oxidationsschutzes der ZrO_2 Schicht wird quantifiziert, indem mittels XRD und der Rietveld-Methode die relativen Anteile Ni und NiO in Teilen des Substrats in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen bestimmt werden. Ein Anstieg des relativen Anteils NiO in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen würde auf eine Verschlechterung der Qualität des Oxidationsschutzes hinweisen. Bei der XRD Messung dringen die Röntgenstrahlen von der äußeren Oberfläche ungefähr $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$ in das poröse Substrat ein, sodass sowohl der beschichtete Teil des Substrats als auch unbeschichtete Teile gemessen werden (vergleiche Abbildung 6.25). Das Ergebnis einer XRD Messung bei Raumtemperatur des beschichteten und reoxidierten Substrats ist in Abbildung 6.27 dargestellt.

Wie erwartet, werden Reflexe von kubischem 8YSZ, NiO und Ni und ein sehr kleiner Reflex von monoklinem ZrO_2 im Diffraktogramm gefunden. Wie durch eine TEM Untersuchung in Abschnitt 6.4.1 bestätigt, diffundiert während des Heizens des beschichteten Substrats auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ Yttrium aus 8YSZ Körnern in die ZrO_2 Schicht, sodass der Anteil Y_2O_3 in einem gewissen Bereich der YSZ Körner geringer als $8\text{ mol-}\%$ ist. Dadurch ist gemäß dem Phasendiagramm von ZrO_2 und Y_2O_3 die kubische Kristallstruktur bei

Raumtemperatur nicht mehr vollständig stabilisiert und sowohl die kubische als auch die monokline Phase kann vorliegen [Sco75]. Der Reflex von monoklinem ZrO_2 setzt sich somit wahrscheinlich aus dem kristallinen Anteil der ZrO_2 Schicht und den an Y_2O_3 verarmten Bereichen der YSZ Körner zusammen. Der Reflex von monoklinem ZrO_2 wird hier dennoch zur Bestimmung des relativen Anteils ZrO_2 verwendet, da die geringe Menge ZrO_2 für die Bestimmung des relativen Anteils Ni/NiO nicht relevant ist.

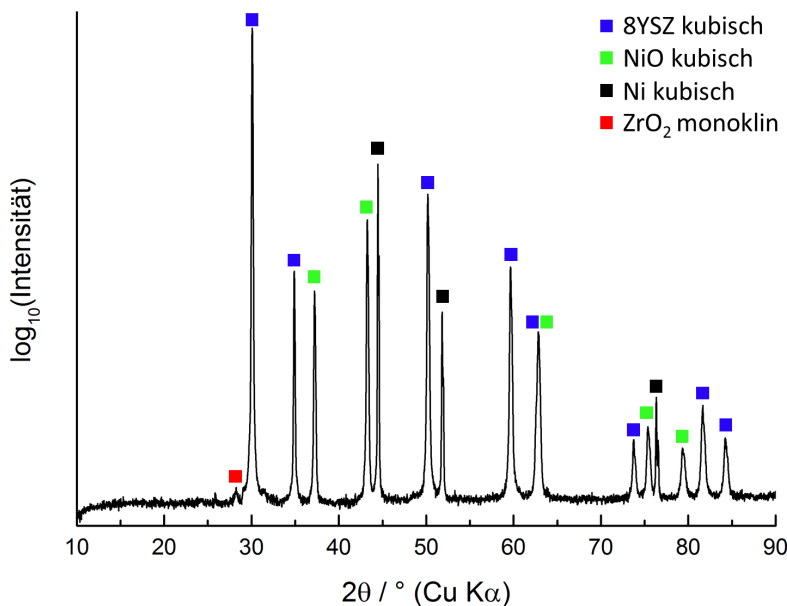


Abbildung 6.27: Diffraktogramm einer XRD Messung des beschichteten und reoxidierten Substrats. Es sind Reflexe von kubischem 8YSZ, kubischem NiO, kubischem Ni, und monoklinem ZrO_2 zu erkennen. Aus den Flächen unter den Reflexen werden mittels der Rietveld-Methode die relativen Anteile der Phasen bestimmt.

In Abbildung 6.28 sind die mittels der Rietveld-Methode bestimmten relativen Anteile (in Gewichtsprozent, Gew.-%) der Phasen 8YSZ, NiO, Ni und ZrO_2 im Substrat für eine verschiedene Anzahl an Redoxzyklen dargestellt. Die Anzahl Redoxzyklen von -1 stellt dabei ein Substrat ohne ALD Schutzschicht nach einem Redoxzyklus dar. Wie zu sehen, ist der relative Anteil 8YSZ im Rahmen der Unsicherheit konstant, da 8YSZ weder reduziert noch oxidiert wird. Der relative Anteil NiO nimmt mit steigender Anzahl Redoxzyklen erst zu und bleibt ab 7 Redoxzyklen im Rahmen der Unsicherheit konstant. Entgegengesetzt zu NiO nimmt der relative Anteil Ni mit steigender Anzahl

Redoxzyklen erst ab und bleibt dann analog zu NiO ab 7 Redoxzyklen im Rahmen der Unsicherheit konstant, sodass der gesamte relative Anteil von NiO und Ni zusammen konstant bleibt. Da der relative Anteil NiO bei dem mit ZrO_2 beschichteten Substrat auch nach 17 Redoxzyklen geringer ist und der relative Anteil Ni höher ist als bei einem Substrat ohne ALD Schutzschicht nach einem Redoxzyklus, wird gefolgert, dass die ZrO_2 Schicht auch nach 17 Redoxzyklen noch vor Oxidation schützt.

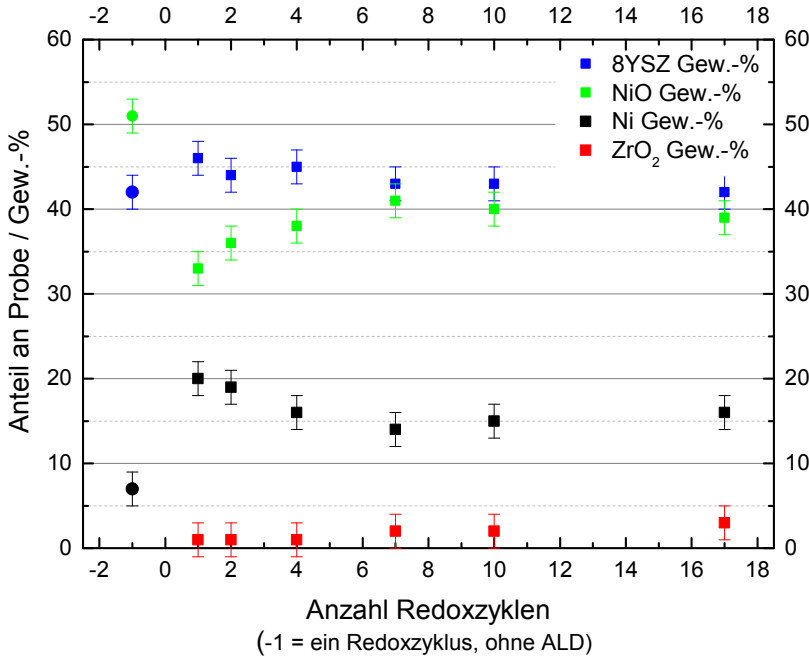


Abbildung 6.28: Relative Anteile der Phasen 8YSZ, NiO, Ni und ZrO_2 im beschichteten Substrat für verschiedene Anzahl Redoxzyklen. Die Anzahl Redoxzyklen von -1 (Kreise statt Quadrate als Symbol) stellt ein Substrat ohne ALD Schutzschicht nach einem Redoxzyklus dar.

Neben der Qualität des Oxidationsschutzes der ZrO_2 Schicht wird auch die Qualität des Oxidationsschutzes einer Al_2O_3 Schicht quantifiziert. Das poröse Ni/8YSZ Substrat wurde bei einer Substrattemperatur von 300 °C [Puu05] und einer Einlasszeit der Precursoren TMA und H_2O von jeweils 10 s ungefähr 15 μm bis 25 μm tief mit Al_2O_3 beschichtet (siehe Abbildung 6.21 in Abschnitt 6.3.3). In Abbildung 6.29 sind die relativen Anteile der Phasen 8YSZ, NiO und Ni im Substrat für verschiedene Anzahl Redoxzyklen dargestellt. Da das Substrat ungefähr 15 μm bis 25 μm tief mit Al_2O_3 beschichtet ist, wird im Vergleich zu dem mit ZrO_2 beschichteten Substrat weniger des

unbeschichteten Teils mitgemessen, sodass die Menge NiO deutlich geringer ist und die Menge Ni deutlich höher ist. In den Diffraktogrammen treten keine Reflexe für Al_2O_3 auf, sodass eine Bestimmung des relativen Anteils Al_2O_3 nicht möglich ist. Analog zur ZrO_2 Schicht ist der relative Anteil Al_2O_3 aber gering und für die Bestimmung des relativen Anteils Ni/NiO nicht relevant. Der relative Anteil 8YSZ ist in den XRD Messungen des mit Al_2O_3 beschichteten Substrat etwas größer als in der Referenzprobe ohne ALD Schicht (-1 Redoxzyklen). Dies kann durch eine herstellungsbedingte Schwankung der Zusammensetzung des foliengegossenen Substrats erklärt werden. Die Unsicherheit der Bestimmung der relativen Anteile der Phasen mittels XRD kann auch etwas größer als die angegebenen 2%-Punkte sein.

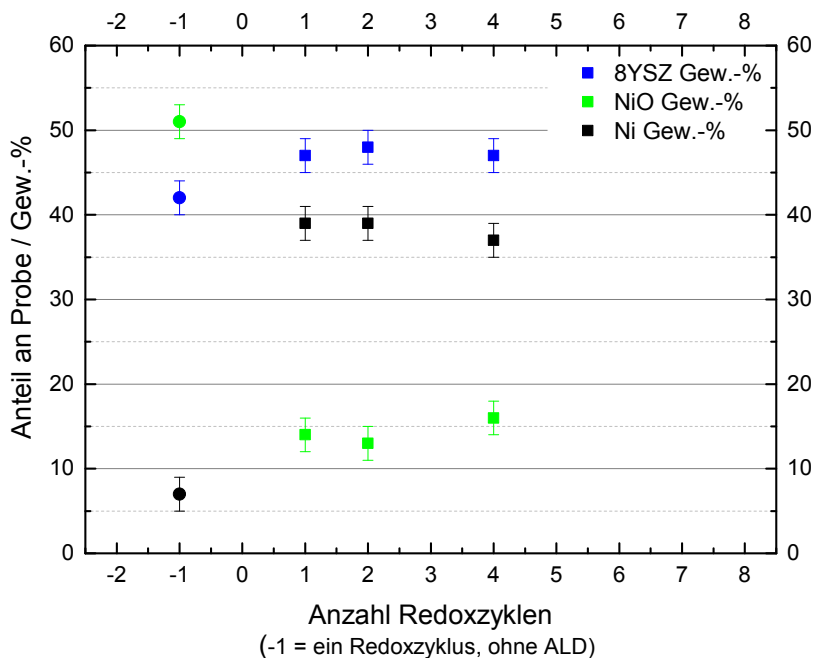


Abbildung 6.29: Relative Anteile der Phasen 8YSZ, NiO und Ni in dem mit Al_2O_3 beschichteten Substrat für verschiedene Anzahl Redoxzyklen. Die Anzahl Redoxzyklen von -1 (Kreise statt Quadrate als Symbol) stellt ein Substrat ohne ALD Schutzschicht nach einem Redoxzyklus dar.

Wie in Abbildung 6.29 zu sehen, bleiben die relativen Anteile NiO und Ni bei dem mit Al_2O_3 beschichteten Substrat mit steigender Anzahl Redoxzyklen im Rahmen der Unsicherheit konstant und sind auch nach 4 Redoxzyklen geringer bzw. höher als bei einem

Substrat ohne ALD Schutzschicht nach einem Redoxzyklus. Daher wird gefolgert, dass die Al_2O_3 Schicht auch nach 4 Redoxzyklen noch vor Oxidation schützt.

Die mittels XRD bestimmten Ergebnisse bezüglich der Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht werden überprüft, indem mit Hilfe von REM die Existenz von Ni und NiO in verschiedenen Teilen des Substrats nachgewiesen wird. In Abbildung 6.30 sind zwei RE-REM-Aufnahmen von Querschliffen des mit Al_2O_3 beschichteten und reoxidierten Substrats nach einem Redoxzyklus (links) und nach vier Redoxzyklen (rechts) dargestellt. Die NiO Körner befinden sich jeweils vorzugsweise in der unteren Hälfte der Aufnahmen, ungefähr 20 μm von der äußeren Oberfläche entfernt. Die Ni Körner mit einer NiO Schicht befinden sich jeweils vorzugsweise in der oberen Hälfte der Aufnahmen, in den ersten 20 μm von der äußeren Oberfläche. In Übereinstimmung mit den XRD Ergebnissen hat die Al_2O_3 Schicht somit sowohl beim ersten Redoxzyklus als auch beim vierten Redoxzyklus vor Oxidation geschützt.

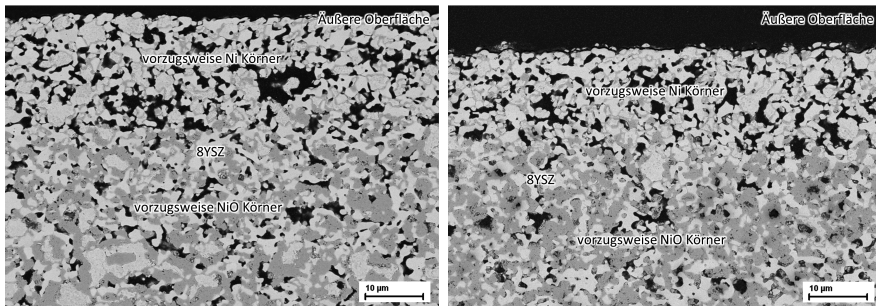


Abbildung 6.30: RE-REM-Aufnahmen von Querschliffen des mit Al_2O_3 beschichteten und reoxidierten Substrats. Links: nach einem Redoxzyklus. Rechts: nach vier Redoxzyklen. Der beschichtete Bereich, die ersten 20 μm von der äußeren Oberfläche, ist jeweils weniger oxidiert und die Al_2O_3 Schicht hat somit sowohl beim ersten Redoxzyklus als auch beim vierten Redoxzyklus vor Oxidation geschützt.

Abschließend lässt sich sagen, dass die ZrO_2 Schicht und die Al_2O_3 Schicht das Substrat vor Oxidation schützen können, für beide Schichten aber noch weitere Reoxidationsexperimente durchgeführt werden müssen, um die Limitierungen der Schichten und Unterschiede in der Schutzqualität zu bestimmen.

6.4.3 Rissbildung im Elektrolyt

Der Einfluss der ZrO_2 Schutzschicht innerhalb des Substrats auf die Rissbildung im Elektrolyt wird untersucht, indem ein beschichtetes, poröses, foliengegossenes Substrat

einer Halbzelle reoxidiert wird. Die Halbzelle hat einen 10 μm dicken, siebgedruckten Elektrolyt. Das ungefähr 15 μm tief beschichtete Substrat wird bei 800 $^{\circ}\text{C}$ für 15 Minuten in Luft reoxidiert. In Abbildung 6.31 ist eine Aufnahme des Elektrolyten (konfokales Lasermikroskop) der beschichteten und reoxidierten Halbzelle dargestellt. Wie zu sehen, treten Risse im Elektrolyt auf. Die Halbzelle ist somit trotz ALD Schutzbeschichtung des Substrats nicht stabiler gegenüber Reoxidation als eine ungeschützte Halbzelle. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass nur ungefähr 15 μm des 500 μm dicken Substrats mit ZrO_2 beschichtet sind und der Großteil des Substrats noch oxidieren kann. Wie in Abschnitt 5.6 erläutert, sind tiefere Beschichtungen mit den verwendeten Precursoren TEMAZ und O_2 zeitlich nicht möglich. Die Beschichtungstiefe kann durch eine erhöhte Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x = 0)$, durch einen Fluss von Precursormolekülen durch das Substrat und durch eine nasschemische Infiltration des Substrats gesteigert werden.

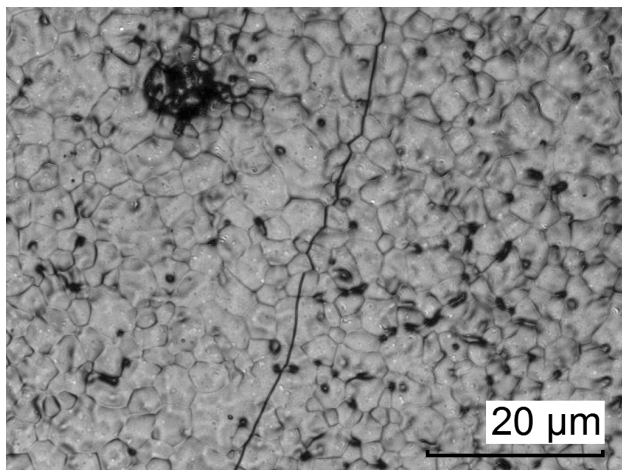


Abbildung 6.31: Aufnahme des Elektrolyten (konfokales Lasermikroskop) der beschichteten und reoxidierten Halbzelle. Im Elektrolyt treten trotz ALD Schutzbeschichtung Risse auf.

6.5 Einzelzellmessung einer ALD beschichteten Vollzelle

Der Einfluss einer ALD Innenbeschichtung auf die elektrochemische Leistung einer SOFC wird untersucht, indem eine Vollzelle (Substrat, Anode, Elektrolyt, CGO Diffusionsbarriere, LSCF Kathode) im oxidierten Ausgangszustand mit ZrO_2 beschichtet wird. Während der Beschichtung liegt die SOFC mit der Kathode nach unten auf der

Heizplatte, sodass hauptsächlich das Substrat beschichtet wird. Die ZrO_2 Schicht wird außen am Substrat durch Schleifen wieder entfernt, um einen besseren elektrischen Kontakt zum Nickel-Netz zu erhalten. Da die Kathode ungefähr $50\text{ }\mu\text{m}$ dick ist, existiert ein Spalt zwischen dem Elektrolyt und der Heizplatte und auch die Kathode wird außen und innen teilweise mit ZrO_2 beschichtet. Diese Außen- und Innen-Beschichtungen der Kathode werden nicht entfernt, da die Kathode beim Schleifen stark beschädigt werden oder die Zelle durchbrechen kann. Am IEK-9 (Institut für Grundlagen der Elektrochemie) des Forschungszentrum Jülich wird mit der Vollzelle eine Einzelzellmessung zur Bestimmung der elektrochemischen Leistung durchgeführt (siehe [HS07] für Details). In Abbildung 6.32 ist das Ergebnis (Stromdichte der Vollzelle bei $0,7\text{ V}$ für verschiedene Temperaturen) dieser Messung gezeigt. Wie zu sehen, liegt die Stromdichte der beschichteten Vollzelle (grüne Dreiecke, III-VZ-0974) im Schwankungsbereich normaler Standardzellen (hellblau) und die ALD Beschichtung mit den hier erreichten Eindringtiefen hat somit keinen negativen Einfluss auf die elektrochemische Leistung einer SOFC.

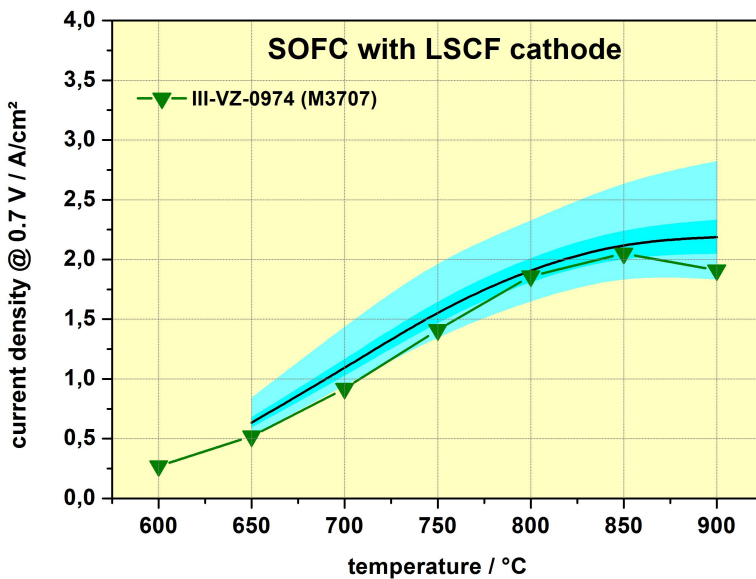


Abbildung 6.32: Stromdichte der beschichteten Vollzelle bei $0,7\text{ V}$ für verschiedene Temperaturen (grüne Dreiecke) und Schwankungsbereich von Standardzellen (hellblau).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Festoxidbrennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) können die chemische Energie eines Brennstoffes (z. B. H_2 , CH_4 , Erdgas, Biogas) mit einem hohen Wirkungsgrad in elektrische Energie umwandeln und aufgrund eines modularen Aufbaus flexibel eingesetzt werden. Die anodengestützte Festoxidbrennstoffzelle besteht in der Regel aus einem Nickel/8YSZ Substrat (8YSZ $\hat{=}$ mit 8 mol-% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2), einer Nickel/8YSZ Anode, einem 8YSZ Elektrolyt und einer Kathode. Für eine Einführung der anodengestützten SOFC in den Energiemarkt muss u. a. die Stabilität der Zelle gegenüber Reoxidation des Nickel/8YSZ Substrats verbessert werden. Die Reoxidation des Nickels im Substrat, z. B. aufgrund von Leckagen in den Dichtungen, führt zu einer lateralen Dehnung des Substrats über den Ursprungszustand hinaus und zu Zugspannungen im Elektrolyt. Bei zu hohen Zugspannungen entstehen Risse im Elektrolyt und dieser kann die Reaktionen an Kathode und Anode räumlich nicht länger voneinander trennen, sodass die Zelleistung sinkt oder die Zelle komplett versagt.

Das Ziel dieser Arbeit war die Beschichtung der inneren Oberfläche des porösen Ni/8YSZ Substrats mit Hilfe des Verfahrens der Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition, ALD). Bei einem Sauerstoffeinbruch in das Substrat soll die ALD Schicht das Nickel vor Oxidation schützen und auf diese Weise eine Rissbildung im Elektrolyt und ein Zellversagen verhindern oder verzögern. Die Atomlagenabscheidung wurde als Beschichtungsverfahren gewählt, um die prinzipielle Realisierung einer Innenbeschichtung als Oxidationsschutz zu überprüfen, da bei dem ALD Verfahren in jedem Zyklus nur maximal eine Atomlage abgeschieden wird und somit das Risiko, Poren zu verschließen, sehr gering ist. In der Arbeit sollte allgemein die Innenbeschichtung poröser Körper mittels ALD experimentell untersucht und durch eine Modellierung theoretisch beschrieben werden.

Die Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mit den Precursoren TEMAZ (Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium) und O_2 wurde in der Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage durchgeführt. Für die Reoxidation von beschichteten und unbeschichteten Ni/8YSZ Substraten und Halbzellen existierte ein eigener Reoxidationsofen.

Zunächst wurde die Rissbildung im Elektrolyt bei Reoxidation des unbeschichteten Ni/8YSZ Substrats reproduziert und zusätzlich ein Schließen der Risse bei Re-Reduktion beobachtet. Auch die Leckrate der re-reduzierten Halbzellen stieg in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen nicht wesentlich an. Nach sechs Redoxzyklen wurden aber auch im re-reduzierten Zustand des Substrats vereinzelt Risse im Elektrolyt gefunden, sodass die SOFC nicht stabil gegenüber mehrmaliger Reoxidation war, obwohl Risse beim Re-Reduzieren teilweise wieder geschlossen wurden. In weiteren Reoxidationsexperimenten wurde festgestellt, dass ein 1 μm dicker Sol-Gel-Elektrolyt stabiler gegenüber Reoxidation ist als ein 10 μm dicker Siebdruck-Elektrolyt. Die Druckeigenstressungen beider Elektrolyte wurden mittels XRD zu (600 ± 150) MPa gemessen, sodass gefolgert wurde, dass nicht die Eigenstressungen, sondern die Energiefreisetzungsrate für die höhere Stabilität des dünneren Elektrolyten verantwortlich ist. Bei einem 1 μm dicken Elektrolyt kann die Betriebstemperatur der SOFC auf 600 °C gesenkt werden. Bei dieser Temperatur traten nach einer Reoxidationszeit von 4 Stunden keine Risse im Elektrolyt auf, sodass gefolgert wurde, dass die Redoxproblematik für einen 1 μm dicken Elektrolyt bei einer Betriebstemperatur von 600 °C nicht existiert.

Da die Atomlagenabscheidung von ZrO_2 mit den Precursoren TEMAZ und molekularer Sauerstoff in der Literatur nicht existiert, wurde dieser Prozess in der Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage auf Silizium-Wafern entwickelt (Ziel 1 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.2). Das ALD Fenster der beiden Precursoren liegt zwischen 200 °C und 220 °C und ist klein verglichen mit anderen Precursor-Kombinationen. TEM Aufnahmen zeigten, dass die Abscheidung der ZrO_2 Schicht nicht durch ein Insel-Wachstum, sondern durch ein zweidimensionales oder ein zufälliges Wachstum bestimmt ist. Eine vollständige Absättigung der Oberfläche wurde nicht erreicht, da bei hohen Precursor-Einlasszeiten wahrscheinlich eine Zersetzung des Precursors eintrat. Bei einer Precursor-Einlasszeit von 10 s wurde ein lineares, substrat-gehemmtes Schichtwachstum beobachtet mit einem Wachstum pro Zyklus (engl. Growth per Cycle, GPC) von $(0,93 \pm 0,02)$ Å/Zyklus. Dieser GPC passt gut zum theoretisch berechneten Schichtwachstum von ungefähr 1,04 Å/Zyklus und zu Literaturwerten von maximal 1 Å/Zyklus für die ALD Prozesse TEMAZ/ H_2O und TEMAZ/Ozon. Die ZrO_2 Schicht wurde auf einem Blech aus kubischem Nickel röntgen-amorph abgeschieden und kristallisierte gemäß einer XRD Messung nach einem Heizen auf 800 °C in einer Ar/ H_2 Atmosphäre für 10 Stunden in eine tetragonale oder kubische Kristallstruktur. Nach 17 Redoxzyklen eines beschichteten Ni(NiO)/8YSZ Substrats und somit nach einem Heizen auf 800 °C für mehr als 400 Stunden, wurde mittels TEM eine monokline Kristallstruktur der

ZrO₂ Schicht auf kubischem NiO gefunden. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen nach verschieden langem Heizen auf 800 °C wurden mit einem Wachsen der Nano-Kristallite bei 800 °C begründet: Bei großen Nano-Kristalliten ist die Kristallisation von ZrO₂ nicht durch die Oberflächenenergie und die Grenzflächenenergie, sondern durch die Volumenenergie dominiert und es kann sich die bei Raumtemperatur und 800 °C thermodynamisch stabile, monokline Kristallstruktur von ZrO₂ bilden. Mit Hilfe einer XPS Messung wurde die Stöchiometrie der ZrO_x Schicht direkt nach dem Abscheiden zu $x = 1,65 \pm 0,18$ und nach einem Heizen auf 800 °C in einer Ar/H₂ Atmosphäre zu $x = 1,94 \pm 0,21$ bestimmt. In der ZrO_x Schicht waren Kohlenstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen vorhanden, deren Konzentrationen nur etwas höher waren als bei einem in der Literatur beschriebenen TEMAZ/Ozon ALD Prozess und einem plasma-unterstützten TEMAZ/O₂ ALD Prozess.

Die Atomlagenabscheidung innerhalb poröser Körper wurde mathematisch-theoretisch beschrieben, um das Verständnis und die Kontrolle des ALD Prozesses zu verbessern und eine Vorhersage des Beschichtungsprofils innerhalb des porösen Substrats zu ermöglichen (Ziel 3 der Arbeit; siehe Kapitel 5 und Abschnitt 6.3.2). Dazu wurde die Mikrostruktur der porösen Körper, hier Ni/8YSZ Substrate einer anodengestützten SOFC, charakterisiert und entsprechende Annahmen zum Transport des Precursors getroffen. Die Poren des Substrats wurden nicht einzeln berücksichtigt, sondern die Mikrostruktur wurde durch eine mittlere Porosität, eine mittlere Tortuosität und einen mittleren Porenradius beschrieben. Die Knudsen-Diffusion der Precursormoleküle und ihre Reaktion mit der Oberfläche (reine Chemisorption gemäß einer Kinetik zweiter Ordnung) wurden kombiniert und zwei gekoppelte Differentialgleichungen aufgestellt. Alle Parameter der Differentialgleichungen außer der Reaktionswahrscheinlichkeit können gemessen werden. Die Schichtdicke kann aus dem Bedeckungsgrad berechnet werden, sodass nach Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit eine Vorhersage der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Position innerhalb des porösen Körpers möglich war. Des Weiteren wurde eine analytische Formel zur Abschätzung der Beschichtungstiefe erarbeitet, sodass der Einfluss aller Parameter auf das Beschichtungsergebnis direkt sichtbar ist.

Die Beschichtung der inneren Oberfläche poröser Ni/8YSZ Substrate wurde durch eine gleichmäßige Beschichtung der Körner bei einer weiterhin offenen Porosität experimentell nachgewiesen (Ziel 2 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.3). Das Wachstum der ZrO₂ Schicht auf Ni/8YSZ entsprach dabei dem Wachstum auf Silizium-Wafern und die ZrO₂ Schicht war stabil unter SOFC Betriebsbedingungen. Ihre Dicke konnte in Abhängigkeit von der Tiefe des Substrats gemessen werden, sodass ein Vergleich mit

der Modellierung der Atomlagenabscheidung durchgeführt werden konnte. Die Reaktionswahrscheinlichkeit der Precursoren mit der Oberfläche war nicht bekannt und für die Konzentration der Precursormoleküle konnte nur eine obere Grenze angegeben werden (Dampfdruck im Bubbler). Daher wurden die Reaktionswahrscheinlichkeit und die Konzentration der Precursormoleküle durch eine Anpassung des berechneten Beschichtungsprofils an das gemessene Beschichtungsprofil in einem foliengegossenen Ni/8YSZ Substrat bestimmt. Die Vorhersage des ALD Modells mit dem Dampfdruck im Bubbler als Konzentration der Precursormoleküle stimmte nicht mit dem gemessenen Beschichtungsprofil überein. Diese Diskrepanz wurde durch eine unvollständige Sättigung des Trägergases mit dem Precursor oder durch einen langsamen Transport des Precursors von der Verteilerplatte im Deckel der Prozesskammer zum Substrat begründet. Die Modellierung der Atomlagenabscheidung wurde bestätigt, indem warmgepresste Ni/8YSZ Substrate beschichtet wurden, da diese eine andere Mikrostruktur aufweisen als foliengegossene Ni/8YSZ Substrate und kein Parameter für die Vorhersage des Beschichtungsprofils neu angepasst werden musste. Eine vollständige Beschichtung der Ni/8YSZ Substrate war zeitlich nicht möglich, da die Konzentration der Precursormoleküle zu gering und die zu beschichtende innere Oberfläche sehr groß waren.

Die beschichteten Ni/8YSZ Substrate wurden reoxidiert, um die Qualität des Oxidationsschutzes der ALD Schicht und die Rissbildung im Elektrolyt zu untersuchen (Ziel 4 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.4). Die ZrO_2 Schicht war nach Reoxidation sowohl auf den 8YSZ Körnern als auch auf den Ni/NiO Körnern noch vorhanden. An einigen Stellen wurden Risse in der Schicht und ein Ablösen der Schicht vom Substrat beobachtet. Des Weiteren wurden nach 17 Redoxzyklen Ni/NiO Körner mit ZrO_2 Schicht, Ni/NiO Körner mit vielen Rissen in der ZrO_2 Schicht und Ni/NiO Körner fast ohne ZrO_2 Schicht mittels REM gefunden. In TEM Aufnahmen wurde festgestellt, dass die ZrO_2 Schicht auf einem Ni/NiO Korn nach 17 Redoxzyklen teilweise amorph und teilweise nanokristallin mit einer monoklinen Kristallstruktur vorliegt. Es wurden im untersuchten Bereich weder Nano-Risse noch Nano-Poren in der ZrO_2 Schicht gefunden, sodass gefolgert wurde, dass die Schicht größtenteils dicht ist. Zwischen der ZrO_2 Schicht und der NiO Schicht eines teilweise oxidierten Ni Kornes befand sich ein Übergangsbereich aus orthorhombischem Zr_3NiO . Der Oxidationsschutz der ZrO_2 Schicht wurde durch Querschliffe der reoxidierten Ni/8YSZ Substrate belegt, da beschichtete Ni Körner nur an der Oberfläche, unter der ZrO_2 Schicht, eine NiO Schicht aufwiesen, während unbeschichtete Ni Körner fast vollständig reoxidiert waren. Eine Quantifizierung der Qualität des Oxidationsschutzes war mittels XRD möglich, indem die relativen Anteile Ni

und NiO im Substrat in Abhängigkeit von der Anzahl Redoxzyklen bestimmt wurden. Demzufolge schütze die ZrO_2 Schicht auch nach 17 Redoxzyklen und alternativ eine Al_2O_3 Schicht auch nach 4 Redoxzyklen noch vor Oxidation.

Da die 500 μm dicken, foliengegossenen Ni/8YSZ Substrate nicht vollständig, sondern nur etwa 10 μm bis 20 μm tief beschichtet werden konnten, führte eine Reoxidation der unbeschichteten Teile des Substrats zu Rissen im Elektrolyt. Die ZrO_2 Beschichtung einer Vollzelle mit einer teilweisen Außen- und Innen-Beschichtung der Kathode hatte keinen negativen Einfluss auf die elektrochemische Leistung (Ziel 5 der Arbeit; siehe Abschnitt 6.5).

Es wird daher gefolgert, dass die Innenbeschichtung des Substrats einer anodengestützten SOFC mittels ALD potentiell die Redoxproblematik lösen kann, falls eine vollständige Beschichtung des Substrats erreicht wird. Dazu kann die Konzentration der Precursormoleküle $c_P(t, x = 0)$ erhöht oder ein Fluss von Precursormolekülen durch das Substrat erzeugt werden. Die Konzentration der Precursormoleküle kann durch eine höhere Bubblertemperatur nicht deutlich vergrößert werden, da TEMAZ bereits bei 81 °C siedet und die Bubblertemperatur aus Sicherheitsgründen unterhalb der Siedetemperatur des Precursors bleiben muss. Wenn anstelle von TEMAZ ein Precursor mit einem deutlich größeren Dampfdruck verwendet wird, muss erst die Atomlagenabscheidung für die neue Precursor-Kombination entwickeln werden. Für die Erzeugung eines Flusses von Precursormolekülen durch das Substrat ist ein Umbau der bestehenden Instituts-eigenen CVD/ALD Anlage notwendig, da zurzeit das Substrat in der Mitte der Prozesskammer auf einer Heizplatte liegt, während die Gase durch einen Spalt zwischen Bodenplatte und Kammerwand abgepumpt werden. Neben einer Infiltration des Substrats über die Gasphase, kann auch eine nasschemische Infiltration verwendet werden. Die Herausforderung einer nasschemischen Infiltration des Substrats ist die Kontrolle der Schichtabscheidung, sodass eine gleichmäßige Beschichtung der inneren Oberfläche erreicht wird, ohne die Poren des Substrats zu verschließen.

Neben einer Innenbeschichtung des Substrats als Oxidationsschutz sind noch weitere Ansätze zur Lösung der Redoxproblematik vielversprechend: Da ein dünnerer Elektrolyt stabiler ist gegenüber lateraler Dehnung des Substrats aufgrund von Reoxidation, ist in Kombination mit einer geringeren Betriebstemperatur eine Rissbildung im Elektrolyt bei realistischen Betriebsstörungen nicht mehr zu erwarten. Ein O_2 -Getter im Anoden-Gasraum würde den Sauerstoffpartialdruck an der Anodenseite beim Hoch- und Herunterfahren des SOFC Stacks ohne Schutzgas, einer unbeabsichtigten Unterbrechung der Brenngasversorgung und bei Leckagen in den Dichtungen gering halten. Durch ei-

ne Erhöhung der Porosität von Substrat und Anode hätten die Ni Körner mehr Platz zum Oxidieren, sodass sich das Substrat und die Anode nicht mehr lateral über ihren Ursprungszustand hinaus ausdehnen würden. Schließlich würde bei der Verwendung eines vollkeramischen Substrats anstelle eines Ni/8YSZ-Cermets keine Reoxidation mehr stattfinden.

Die Innenbeschichtung von porösen Körpern mittels Atomlagenabscheidung kann, neben der Herstellung von Schutzschichten, z. B. auch zur Abscheidung von funktionellen Gruppen und katalytisch aktivem Material und zur Veränderung der Porengröße verwendet werden. Die Modellierung der Atomlagenabscheidung kann weiter verifiziert werden, indem andere Precursoren und poröse Substrate mit einer anderen Mikrostruktur genutzt werden. Das Modell beschreibt nur einen idealen ALD Prozess ohne Desorption des Precursors, andere Transportmechanismen als Diffusion oder einen Precursorfluss in der Prozesskammer zu berücksichtigen. In zukünftigen Arbeiten sollte das ALD Modell entsprechend erweitert werden und in Systemen überprüft werden, in denen diese Aspekte wichtig sind.

Literaturverzeichnis

- [AK00] AHMAD-KHANLOU, A.: *Alternative Werkstoffe für Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) zur Herabsetzung der Betriebstemperatur*, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-3797, Diss., 2000
- [Atk85] ATKINSON, A.: Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. In: *Reviews of Modern Physics* 57 (1985), S. 437–470
- [Atk06] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2006
- [BB13] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 88 (1913), Nr. 605, S. 428–438
- [BET38] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319
- [Beu92] BEUTH, J. L.: Cracking of thin bonded films in residual tension. In: *International Journal of Solids and Structures* 29 (1992), Nr. 13, S. 1657 – 1675
- [Bie78] BIEGELEISEN, J. I.: *Siebdruck: Eine Einführung in die Technik des Siebdrucks für Künstler, Designer und Handwerker*. Hörnemann, 1978
- [BSL88] BESMANN, T. M. ; STINTON, D. P. ; LOWDEN, R. A.: Chemical Vapor Deposition Techniques. In: *MRS Bulletin* 13 (1988), S. 45–51
- [Bun11] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: *Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. Das 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung*. 2011

- [BWS99] BROSSMANN, U. ; WÜRSCHUM, R. ; SÖDERVALL, U. ; SCHAEFER, H. E.: Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO_2 . In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 7646–7654
- [Car08] CARDARELLI, F.: *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. Springer, 2008
- [CGS00] CAMERON, M. A. ; GARTLAND, I. P. ; SMITH, J. A. ; DIAZ, S. F. ; GEORGE, S. M.: Atomic Layer Deposition of SiO_2 and TiO_2 in Alumina Tubular Membranes: Pore Reduction and Effect of Surface Species on Gas Transport. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 19, S. 7435–7444
- [Cho03] CHOY, K. L.: Chemical vapour deposition of coatings. In: *Progress in Materials Science* 48 (2003), Nr. 2, S. 57 – 170
- [CLK96] CASSIDY, M. ; LINDSAY, G. ; KENDALL, K.: The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes. In: *Journal of Power Sources* 61 (1996), S. 189 – 192
- [CRR00] CHANDRA BOSE, A. ; RAMAMOORTHY, R. ; RAMASAMY, S.: Formability of metastable tetragonal solid solution in nanocrystalline NiO-ZrO_2 powders. In: *Materials Letters* 44 (2000), S. 203 – 207
- [DDS11] DETAVERNIER, C. ; DENDOOVEN, J. ; SREE, S. P. ; LUDWIG, K. F. ; MARTENS, J. A.: Tailoring nanoporous materials by atomic layer deposition. In: *Chemical Society Reviews* 40 (2011), S. 5242–5253
- [DG07] DU, Y. ; GEORGE, S. M.: Molecular Layer Deposition of Nylon 66 Films Examined Using in Situ FTIR Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 8509–8517
- [DGK12] DELFT, J. A. ; GARCIA-ALONSO, D. ; KESSELS, W. M. M.: Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing. In: *Semiconductor Science and Technology* 27 (2012), Nr. 7, S. 074002
- [DK97] DIAS, F. J. ; KAMPEL, M.: *Coat-Mix-Pulver zur Herstellung von Formkörpern mit hoher offener Porosität und homogener Mikrostruktur*. November 1997. – Patent DE19618815 A1

- [EG 04] EG & G TECHNICAL SERVICES, INC.: *Fuel Cell Handbook*. 7th ed. U. S. Dept. of Energy, Morgantown, WV, 2004
- [EHK 03] ENGLAND, D. M. ; HALTINER, K. J. ; KELLY, S. M. ; FAVILLE, M. T.: *Oxygen getters for anode protection in a solid-oxide fuel cell stack*. Dezember 2003. – WO Patent 2004001885
- [ELP 06] ELAM, J. W. ; LIBERA, J. A. ; PELLIN, M. J. ; ZINOVEV, A. V. ; GREENE, J. P. ; NOLEN, J. A.: Atomic layer deposition of W on nanoporous carbon aerogels. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 5, S. –
- [ERM 03] ELAM, J. W. ; ROUTKEVITCH, D. ; MARDILOVICH, P. P. ; GEORGE, S. M.: Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), Nr. 18, S. 3507–3517
- [ETM 10] ETTLER, M. ; TIMMERMANN, H. ; MALZBENDER, J. ; WEBER, A. ; MENZLER, N. H.: Durability of Ni anodes during reoxidation cycles. In: *J. Power Sources* 195 (2010), Nr. 17, S. 5452 – 5467. – ISSN 0378-7753
- [Ett08] ETTLER, M.: *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*, Ruhruniversität Bochum, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt 36, Diss., 2008
- [Fae11] FAES, A.: *A Process to Increase Solid Oxide Fuel Cells Durability: RedOx Stability of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells*. VDM Verlag Dr. Müller, 2011
- [FHZ 12] FAES, A. ; HESSLER-WYSER, A. ; ZRYD, A. ; HERLE, J. van: A Review of RedOx Cycling of Solid Oxide Fuel Cells Anode. In: *Membranes* 2 (2012), S. 585–664
- [For12] FORREITER, B.: *Elektrochemische Charakterisierung der foliengegossenen Jülicher SOFC-Anode*. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Bachelorarbeit, 2012
- [Gar65] GARVIE, R. C.: The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. In: *The Journal of Physical Chemistry* 69 (1965), Nr. 4, S. 1238–1243

- [Gar78] GARVIE, R. C.: Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry* 82 (1978), Nr. 2, S. 218–224
- [Geo10] GEORGE, S. M.: Atomic Layer Deposition: An Overview. In: *Chemical Reviews* 110 (2010), S. 111–131
- [GOK96] GEORGE, S. M. ; OTT, A. W. ; KLAUS, J. W.: Surface Chemistry for Atomic Layer Growth. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 31, S. 13121–13131
- [GPS13] GONG, Y. ; PALACIO, D. ; SONG, X. ; PATEL, R. L. ; LIANG, X. ; ZHAO, X. ; GOODENOUGH, J. B. ; HUANG, K.: Stabilizing Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Cathode with Atomic Layer Deposition. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 9, S. 4340–4345
- [Gro39] GROVE, W. R.: On voltaic series and the combination of gases by platinum. In: *Philosophical Magazine Series 3* 14 (1839), Nr. 86, S. 127–130
- [Gro43] GROVE, W. R.: On a gaseous voltaic battery. In: *Journal of the Franklin Institute* 35 (1843), Nr. 4, S. 277 – 280
- [Hän04] HÄNEL, D.: *Molekulare Gasdynamik*. Springer, 2004
- [Han11] HAN, F.: *Sol Gel and Nano-suspension Electrolyte Layers for High Performance Solid Oxide Fuel Cells*, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt, Diss., 2011
- [HBB47] HOWATT, G. N. ; BRECKENRIDGE, R. G. ; BROWNLOW, J. M.: Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. In: *Journal of the American Ceramic Society* 30 (1947), Nr. 8, S. 237–242
- [HKB02] HAUSMANN, D. M. ; KIM, E. ; BECKER, J. ; GORDON, R. G.: Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors. In: *Chemistry of Materials* 14 (2002), Nr. 10, S. 4350–4358
- [HMG12] HAN, F. ; MÜCKE, R. ; GESTEL, T. v. ; LEONIDE, A. ; MENZLER, N. H. ; BUCHKREMER, H. P. ; STÖVER, D.: Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes. In: *Journal of Power Sources* 218 (2012), Nr. 0, S. 157 – 162

- [HPH93] HOBBS, R. R. ; PETTI, D. A. ; HAGRMAN, D. L.: Fission Product Release from Fuel Under Severe Accident Conditions. In: *Nuclear Technology* 101 (1993), S. 270
- [HS97] HAUKKA, S. ; SUNTOLA, T.: Advanced Materials Processing by Adsorption Control. In: *Interface Science* 5 (1997), Nr. 2-3, S. 119–128
- [HS07] HAANAPPEL, V. A. C. ; SMITH, M. J.: A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ. In: *Journal of Power Sources* 171 (2007), Nr. 1, S. 169 – 178
- [Int14] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *World Energy Outlook 2014*. 2014
- [IPC13] IPCC: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2013
- [IWS90] IVERS-TIFFÉE, E. ; WERSING, W. ; SCHIESSL, M. ; GREINER, H.: Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 94 (1990), S. 978–981
- [Jac77] JACKSON, R.: *Transport in porous catalysts*. Elsevier Amsterdam, 1977
- [JAC06] JONES, A. C. ; ASPINALL, H. C. ; CHALKER, P. R. ; POTTER, R. J. ; MANNING, T. D. ; LOO, Y. F. ; O’KANE, R. ; GASKELL, J. M. ; SMITH, L. M.: MOCVD and ALD of High-k Dielectric Oxides Using Alkoxide Precursors. In: *Chemical Vapor Deposition* 12 (2006), Nr. 2-3, S. 83–98
- [Kär14] KÄRKKÄNEN, I.: *Resistive switching in ZrO₂ based metal-oxide-metal structures*, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt 37, Diss., 2014
- [KC91] KINCAID, D. ; CHENEY, W.: *Numerical Analysis: Mathematics of Scientific Computing*. Brooks/Cole, 1991
- [KMJ06] KLEMENSØ, T. ; MOGENSEN, M. B. ; JACOBSEN, T.: *Relationships between structures and performance of SOFC anodes*, Diss., 2006
- [KMM15] KEUTER, T. ; MENZLER, N. H. ; MAUER, G. ; VONDAHLEN, F. ; VASSEN, R. ; BUCHKREMER, H. P.: Modeling precursor diffusion and reaction of atomic layer deposition in porous structures. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33 (2015), Nr. 1

- [LAI09] LEONIDE, A. ; APEL, Y. ; IVERS-TIFFEE, E.: SOFC Modeling and Parameter Identification by Means of Impedance Spectroscopy. In: *ECS Transactions* 19 (2009), Nr. 20, S. 81–109
- [Lak94] LAKOMAA, E. L.: Atomic layer epitaxy (ALE) on porous substrates. In: *Applied Surface Science* 75 (1994), Nr. 1 - 4, S. 185 – 196
- [LCH09] LEE, B. ; CHOI, K. J. ; HANDE, A. ; KIM, M. J. ; WALLACE, R. M. ; KIM, J. ; SENZAKI, Y. ; SHENAI, D. ; LI, H. ; ROUSSEAU, M. ; SUYDAM, J.: A novel thermally-stable zirconium amidinate ALD precursor for ZrO₂ thin films. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2009), Nr. 3, S. 272 – 276
- [LDN97] LUHLEICH, H. ; DIAS, J. ; NICKEL, H.: The coat-mix procedure using carbon fillers. In: *Carbon* 35 (1997), Nr. 1, S. 95 – 102
- [Lid06] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis London, 2006
- [LR02] LESKELÄ, M. ; RITALA, M.: Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures. In: *Thin Solid Films* 409 (2002), Nr. 1, S. 138 – 146
- [Möb97] MÖBIUS, H.: On the history of solid electrolyte fuel cells. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 1 (1997), S. 2 – 16
- [MBP12] MARICHY, C. ; BECHELANY, M. ; PINNA, N.: Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications. In: *Advanced Materials* 24 (2012), Nr. 8, S. 1017–1032
- [Müc07] MÜCKE, R.: *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)*., Ruhruniversität Bochum, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt 9, Diss., 2007
- [Mit08a] MITCHELL, D. R. G.: Circular Hough transform diffraction analysis: A software tool for automated measurement of selected area electron diffraction patterns within Digital Micrograph. In: *Ultramicroscopy* 108 (2008), Nr. 4, S. 367–374

- [Mit08b] MITCHELL, D. R. G.: DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph. In: *Microscopy Research and Technique* 71 (2008), Nr. 8, S. 588–593
- [Mül04] MÜLLER, A.: *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Diss., 2004
- [MLR 13] MIIKKULAINEN, V. ; LESKELA, M. ; RITALA, M. ; PUURUNEN, R.: Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. In: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), S. 021301–1–021301–101
- [MMS 14] MENZLER, N. H. ; MALZBENDER, J. ; SCHODERÖCK, P. ; KAUERT, R. ; BUCHKREMER, H. P.: Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. In: *Fuel Cells* 14 (2014), Nr. 1, S. 96–106
- [MNC 09] MONNIER, D. ; NUTA, I. ; CHATILLON, C. ; GROS-JEAN, M. ; VOLPI, F. ; BLANQUET, E.: Gaseous Phase Study of the Zr-Organometallic ALD Precursor TEMAZ by Mass Spectrometry. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), S. H71–H75
- [MS12] MOHSENI, H. ; SCHARF, T. W.: Atomic layer deposition of ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminates for improved thermal and wear resistance in carbon-carbon composites. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30 (2012), Nr. 1, S. 01A149
- [MT00] MISTLER, R. E. ; TWINAME, E. R.: *Tape Casting: Theory and Practice*. Wiley, 2000
- [MTK 07] MOSCH, S. ; TROFIMENKO, N. ; KUSNEZOFF, M. ; BETZ, T. ; KELLNER, M.: Long-term and Redox Stability of Electrolyte Supported Solid Oxide Fuel Cells Under Various Operating Conditions. In: *ECS Transactions* 7 (2007), S. 381–388
- [MTL 10] MA, Q. ; TIETZ, F. ; LEONIDE, A. ; IVERS-TIFFEE, E.: Anode-supported planar SOFC with high performance and redox stability. In: *Electrochemistry Communications* 12 (2010), Nr. 10, S. 1326 – 1328
- [MTL 11] MA, Q. ; TIETZ, F. ; LEONIDE, A. ; IVERS-TIFFEE, Ellen: Electrochemical performances of solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO₃ ceramic

- anode materials. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 17, S. 7308 – 7312
- [MWS04] MALZBENDER, J. ; WESSEL, E. ; STEINBRECH, R. W. ; SINGHEISER, L.: *Reduction and Re-Oxidation of Anodes for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*. Proceedings of Ceramic Engineering and Science - 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. S. 387-392, 2004
- [MYI98] MORI, M. ; YAMAMOTO, T. ; ITOH, H. ; INABA, H. ; TAGAWA, H.: Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), S. 1374–1381
- [ND61] NEVITT, M. V. ; DOWNEY, J. W.: Institute of Metals Division - The Zirconium-Rich Corners of the Ternary Systems Zr-Co-O and Zr-Ni-O. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 221 (1961), S. 1014–1017
- [NKH09] NIINISTÖ, J. ; KUKLI, K. ; HEIKKILÄ, M. ; RITALA, M. ; LESKELÄ, M.: Atomic Layer Deposition of High-k Oxides of the Group 4 Metals for Memory Applications. In: *Advanced Engineering Materials* 11 (2009), S. 223–234
- [Nyn09] NYNS, L.: *Atomic layer deposition: nucleation and growth behaviour of HfO₂ dielectrics on semiconductor surfaces*, Katholieke Universiteit Leuven, Diss., 2009
- [OKJ97] OTT, A. W. ; KLAUS, J. W. ; JOHNSON, J. M. ; GEORGE, S. M. ; MCCARLEY, K. C. ; WAY, J. D.: Modification of Porous Alumina Membranes Using Al₂O₃ Atomic Layer Controlled Deposition. In: *Chemistry of Materials* 9 (1997), Nr. 3, S. 707–714
- [PK12] PINNA, N. ; KNEZ, M.: *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*. Wiley, 2012
- [PRK09] PIHLATIE, M. ; RAMOS, T. ; KAISER, A.: Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 193 (2009), S. 322 – 330
- [PUN05] PITCHER, M. W. ; USHAKOV, S. V. ; NAVROTSKY, A. ; WOODFIELD, B. F. ; LI, G. ; BOERIO-GOATES, J. ; TISSUE, B. M.: Energy Crossovers in

- Nanocrystalline Zirconia. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), S. 160–167
- [Puu03] PUURUNEN, R. L.: Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model. In: *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003), S. 249–257
- [Puu05] PUURUNEN, R. L.: Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 121301–01
- [PVB04] PUURUNEN, R. L. ; VANDERVORST, W. ; BESLING, W. F. A. ; RICHARD, O. ; BENDER, H. ; CONARD, T. ; ZHAO, C. ; DELABIE, A. ; CAYMAX, M. ; DE GENDT, S. ; HEYNS, M. ; VIITANEN, M. M. ; RIDDER, M. de ; BRONGERSMA, H. H. ; TAMMINGA, Y. ; DAO, T. ; WIN, T. de ; VERHEIJEN, M. ; KAISER, M. ; TUOMINEN, M.: Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy. In: *J. Appl. Phys.* 96 (2004), S. 4878–4889
- [Ran10] RANGELOV, V.: *Entwurf und Charakterisierung einer Anlage zur Abscheidung atomar selbstregelnder Schichten*, Technische Universität München, Diss., 2010
- [RBE10] ROSE, M. ; BARTHA, J. W. ; ENDLER, I.: Temperature dependence of the sticking coefficient in atomic layer deposition. In: *Applied Surface Science* 256 (2010), S. 3778 – 3782
- [RJ48] RICHARDSON, F. D. ; JEFFES, J. H. E.: The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0 °C to 2400 °C. In: *Journal of the Iron and Steel Institute* 160 (1948), S. 261
- [RL02] RITALA, M. ; LESKELÄ, M.: *Handbook of Thin Films Materials: Deposition and Processing of Thin Films*. Bd. 1. Academic Press, 2002
- [RST03] RICHARDSON, J. T. ; SCATES, R. ; TWIGG, M. V.: X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. In: *Applied Catalysis A: General* 246 (2003), S. 137 – 150
- [SA77] SUNTOLA, T. ; ANTSON, J.: *Method for producing compound thin films*. November 1977. – U.S. Patent 4058430 A

- [SA07] SARANTARIDIS, D. ; ATKINSON, A.: Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review. In: *Fuel Cells* 7 (2007), S. 246–258
- [SCA08] SARANTARIDIS, D. ; CHATER, R. J. ; ATKINSON, A.: Changes in Physical and Mechanical Properties of SOFC Ni-YSZ Composites Caused by Redox Cycling. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. B467–B472
- [Sch01] SCHMIDT, H. K.: Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (2001), S. 176–184
- [Sch10] SCHAFBAUER, W.: *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Energie & Umwelt 66, Diss., 2010
- [Sch12] SCHMIDT, P. F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert-Verlag GmbH, 2012
- [Sco75] SCOTT, H. G.: Phase relationships in the zirconia-yttria system. In: *Journal of Materials Science* 10 (1975), S. 1527–1535
- [SH85] SUNTOLA, T. ; HYVARINEN, J.: Atomic Layer Epitaxy. In: *Annual Review of Materials Science* 15 (1985), S. 177–195
- [Sim99] SIMWONIS, D.: *Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelationen von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften*, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3678, Diss., 1999
- [SMB14] SCHAFBAUER, W. ; MENZLER, N. H. ; BUCHKREMER, H. P.: Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 11 (2014), S. 125–135
- [SS05] SHUKLA, S. ; SEAL, S.: Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. In: *International Materials Reviews* 50 (2005), S. 45–64
- [SST 02] STATHIS, G. ; SIMWONIS, D. ; TIETZ, F. ; MOROPOULOU, A. ; NAOUMIDES, A.: Oxidation and Resulting Mechanical Properties of Ni/8Y2O3-stabilized Zirconia Anode Substrate for Solid-oxide Fuel Cells. In: *Journal of Materials Research* 17 (2002), S. 951–958

- [Sta12] STAIR, P. C.: Synthesis of Supported Catalysts by Atomic Layer Deposition. In: *Topics in Catalysis* 55 (2012), Nr. 1-2, S. 93–98
- [STS00] SIMWONIS, D. ; TIETZ, F. ; STÖVER, D.: Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. In: *Solid State Ionics* 132 (2000), S. 241 – 251
- [STS09] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009 (Vieweg Studium)
- [Sun94] SUNTOLA, T.: *Atomic Layer Epitaxy*. Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Chapter 14, 1994
- [TI05] TOMPKINS, H. G. ; IRENE, E. A.: *Handbook of ellipsometry*. Norwich, NY: William Andrew. Inc., 2005
- [VKD 15] VAISH, A. ; KRUEGER, S. ; DIMITRIOU, M. ; MAJKRZAK, C. ; VANDERAH, D. J. ; CHEN, L. ; GAWRISCH, K.: Enhancing the platinum atomic layer deposition infiltration depth inside anodic alumina nanoporous membrane. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33 (2015), Nr. 1, S. 01A148
- [VSS01] VASSEN, R. ; SIMWONIS, D. ; STÖVER, D.: Modelling of the agglomeration of Ni-particles in anodes of solid oxide fuel cells. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), S. 147–151
- [VYB10] VEDASRI, V. ; YOUNG, J.L. ; BIRSS, V.I.: A possible solution to the mechanical degradation of Ni-yttria stabilized zirconia anode-supported solid oxide fuel cells due to redox cycling. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 5534 – 5542
- [Wag33] WAGNER, Carl: Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie* 21 (1933), S. 25–41
- [Was21] WASHBURN, E. W.: The Dynamics of Capillary Flow. In: *Physical Review* 17 (1921), S. 273–283

- [WC09] WILLIAMS, D. B. ; CARTER, C. B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009 (Bd. 3)
- [WDK99] WAGNER, T. ; DUSCHER, G. ; KIRCHHEIM, R.: Decomposition of the ZrO₂ electrolyte in contact with Ni: Structure and chemical composition of the Ni-electrolyte interface. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999), S. 3340–3345
- [WE06] WEISSMAN, J. ; ENGLAND, D.: *Method for cooling oxygen sensitive components*. February 2006. – US Patent 20060035122
- [Wei13] WEINREICH, W.: *Herstellung und Charakterisierung ultradünner ZrO₂-basierter Schichten als Isolatoren in Metall-Isolator-Metall Kondensatoren*, Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme, Center Nanoelektronische Technologien, Diss., 2013
- [Wie06] WIENER, F.: *Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-4244, Diss., 2006
- [WMI11] WANG, Z. ; MORI, M. ; ITOH, T.: Evaluation of Porous Ni-YSZ Cermets with Ni content of 0-30 vol% As Insulating Substrates for Solid Oxide Fuel Cells. In: *ECS Transactions* 35 (2011), S. 1631–1640
- [WPW06] WOOD, A. ; PASTULA, M. ; WALDBILLIG, D. ; IVEY, D. G.: Initial Testing of Solutions to Redox Problems with Anode-Supported SOFC. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006), S. A1929–A1934
- [WSM02] WEBER, A. ; SAUER, B. ; MÜLLER, A.C. ; HERBSTTRITT, D. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Oxidation of H₂, CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-Cermet Anodes. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 543–550
- [WTP13] WEINREICH, W. ; TAUCHNITZ, T. ; POLAKOWSKI, P. ; DRESCHER, M. ; RIEDEL, S. ; SUNDQVIST, J. ; SEIDEL, K. ; SHIRAZI, M. ; ELLIOTT, S. D. ; OHSIEK, S. ; ERBEN, E. ; TRUI, B.: TEMAZ/O₃ atomic layer deposition process with doubled growth rate and optimized interface properties in metal–insulator–metal capacitors. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31 (2013), S. 01A123

- [WWM13] WEINREICH, W. ; WILDE, L. ; MÜLLER, J. ; SUNDQVIST, J. ; ERBEN, E. ; HEITMANN, J. ; LEMBERGER, M. ; BAUER, A. J.: Structural properties of as deposited and annealed ZrO₂ influenced by atomic layer deposition, substrate, and doping. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31 (2013), Nr. 1, S. 01A119–1 – 01A119–9
- [YB11] YOUNG, J. L. ; BIRSS, V. I.: Crack severity in relation to non-homogeneous Ni oxidation in anode-supported solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 7126 – 7135
- [YGE12] YANGUAS-GIL, A. ; ELAM, J. W.: Simple model for atomic layer deposition precursor reaction and transport in a viscous-flow tubular reactor. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30 (2012), S. 01A159
- [YLL04] YUN, S. J. ; LIM, J. W. ; LEE, J. H.: PEALD of Zirconium Oxide Using Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium and Oxygen. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), Nr. 12, S. F81–F84
- [YLL05] YUN, S. J. ; LIM, J. W. ; LEE, J. H.: Effect of Plasma on Characteristics of Zirconium Oxide Films Deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005), S. F47–F50
- [Zil09] ZILBAUER, T.: *Atomlagenabscheidung von Hafniumoxid*, Universität der Bundeswehr München, Diss., 2009

Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Vaßen danke ich für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, stetig kritische Fragen und die Übernahme des Hauptreferats.

Frau Prof. Dr. A. Devi danke ich für die Übernahme des Koreferat und Herrn Prof. Dr. E. Weidner danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. N.H. Menzler und Herrn Dr. G. Mauer danke ich für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, für wertvolle Diskussionen, Hinweise und Ideen und kritische Betrachtungen meiner Arbeit.

Herrn F. Vondahlen danke ich für die Betreuung der verwendeten CVD/ALD Anlage, für die Wartung, Instandhaltung und Reparatur der Anlage und für wertvolle Diskussionen zur Atomlagenabscheidung.

Herrn Dr. R. Iskandar danke ich für die TEM Untersuchungen, Herrn Dr. M. Bram danke ich für die Ermöglichung der TEM Untersuchungen und für wertvolle Diskussionen, Frau Dr. D. Sebold danke ich für die REM Untersuchungen, Frau Dr. Y.J. Sohn und Herrn M. Ziegner danke ich für die XRD Messungen, Frau S. Schwartz-Lückge danke ich für die Durchführung der Quecksilberporosimetrie und der BET-Messung, Frau Dr. A. Besmehn danke ich für die XPS Untersuchungen und Frau B. Bär danke ich für die Einzelzellmessung.

Herrn W. Herzhof, Frau R. Pohl, und Herrn R. Kauert danke ich für die Herstellung und Bereitstellung von SOFC Substraten und Halbzellen, Herrn M. Kappertz danke ich für die Unterstützung bei der Probenpräparation und Herrn V. Bader danke ich für die Durchführung und Unterstützung bei Wärmebehandlungen.

Meinen Kollegen Herrn P. Terberger, Frau E. Bakan, Herrn M. Willberg, Herrn P. Orzessek, Herrn W. Deibert, Herrn C. Berger, Frau Y. Zhang, Herrn P. Niehoff, Frau D. van Holt und Herrn D. Röhrrens danke ich für wertvolle Diskussionen zu der Arbeit, für Unterredungen die mit der Arbeit nichts zu tun haben und für eine angenehme Atmosphäre.

Band / Volume 260

Quantitative analysis of spatially resolved electroluminescence of Cu(In,Ga)Se₂ and a-Si:H thin-film solar cells and modules

T. Tran (2015), iii, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-050-0

Band / Volume 261

Influence of the surface composition and morphology on the reflectivity of diagnostic mirrors in a fusion reactor

M. Matveeva (2015), 158 pp

ISBN: 978-3-95806-051-7

Band / Volume 262

Very High Cycle Fatigue Behavior of Riblet Structured High Strength Aluminum Alloy Thin Sheets

S. Stille (2015), XII, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-054-8

Band / Volume 263

The role of soil heterogeneity on field scale evapotranspiration: 3D integrative modelling and upscaling of root water uptake

K. Huber (2015), xii, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-057-9

Band / Volume 264

Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle

T. Mandt (2015), iii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-058-6

Band / Volume 265

Cluster analysis of European surface ozone observations for evaluation of MACC reanalysis data

O. Lyapina (2015), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-060-9

Band / Volume 266

Real-time quantification of oxygen isotope exchange between carbon dioxide and leaf/soil water in terrestrial ecosystems with laser-based spectroscopy

L. Gangi (2015), XX, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-061-6

Band / Volume 267

**Secondary Uranium Phases of Spent Nuclear Fuel
– CoXnite, USiO_4 , and Studtite, $\text{UO}_4\text{H}_2\text{O}$ – Synthesis, Characterization,
and Investigations Regarding Phase Stability**

S. Labs (2015), 153, xlii pp

ISBN: 978-3-95806-063-0

Band / Volume 268

**Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von
Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie**

A. Otto (2015), viii, 272 pp

ISBN: 978-3-95806-064-7

Band / Volume 269

**Energetische und wirtschaftliche Optimierung
eines membranbasierten Oxyfuel-Dampfkraftwerkes**

Y. Nazarko (2015), IV, 337 pp

ISBN: 978-3-95806-065-4

Band / Volume 270

**Investigation of light propagation in thin-film silicon solar cells
by dual-probe scanning near-field optical microscopy**

S. Lehnen (2015), 120 pp

ISBN: 978-3-95806-066-1

Band / Volume 271

**Characterization of soil water content variability at the catchment scale
using sensor network and stochastic modelling**

W. Qu (2015), XVI, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-067-8

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

**Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung
zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen**

T. Keuter (2015), XII, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-069-2

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 273
ISBN 978-3-95806-069-2**

